



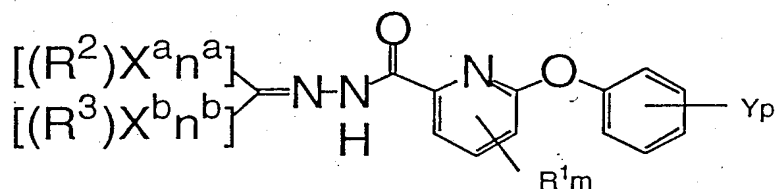
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C07D 213/81, A01N 43/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/00370</p> <p>(43) 国際公開日 1999年1月7日(07.01.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02842</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月25日(25.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/187353 1997年6月27日(27.06.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 菅野 久(KANNO, Hisashi)[JP/JP] 〒974-8232 福島県いわき市錦町原田154番地の1 Fukushima, (JP)</p> <p>吉田一雄(YOSHIDA, Kazuo)[JP/JP] 〒971-8152 福島県いわき市湘南台1-6-15 Fukushima, (JP)</p> <p>佐藤 勉(SATO, Tsutomu)[JP/JP] 〒974-8232 福島県いわき市錦町前原16-1 Fukushima, (JP)</p>		<p>佐藤康毅(SATO, Koki)[JP/JP] 〒960-1241 福島県福島市松川町字天王原3 Fukushima, (JP)</p> <p>神田洋一(KANDA, Yoichi)[JP/JP] 〒974-8233 福島県いわき市錦町中央1丁目6番地の5 Fukushima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岡田数彦(OKADA, Kazuhiko) 〒102-0074 東京都千代田区九段南二丁目4番4号 ハリファックス九段ビル4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, BR, CA, CN, JP, US, ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: 6-PHENOXYPICOLINIC ACID, ALKYLIDENEHYDRAZIDE DERIVATIVES, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND HERBICIDE</p> <p>(54)発明の名称 6-フェノキシピコリン酸、アルキリデンヒドラジド誘導体、その製造方法および除草剤</p> <p>(57) Abstract 6-Phenoxy picolinic acid, alkylidenehydrazide derivatives, a process for producing these, and a herbicide containing any of the derivatives as the active ingredient. These compounds are novel and useful as active ingredients for herbicides.</p>		

(57)要約

6-フェノキシピコリン酸、アルキリデンヒドラジド誘導体、その製造方法および、この誘導体を有効成分とする除草剤。斯かる化合物は、新規化合物であり、除草剤の有効成分として有用である。



PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストラリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン

FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン

LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レント
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール

SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィエトナム
YU ユーゴスラビア
ZW ジンバブエ

明 細 書

6-フェノキシピコリン酸，アルキリデンヒドラジド誘導体、その製造方法および除草剤

技術分野

本発明は、6-フェノキシピコリン酸，アルキリデンヒドラジド誘導体、その製造方法および、この誘導体を有効成分とする除草剤に関する。

背景技術

本発明による6-フェノキシピコリン酸，アルキリデンヒドラジド誘導体は文献に未記載の新規化合物である。

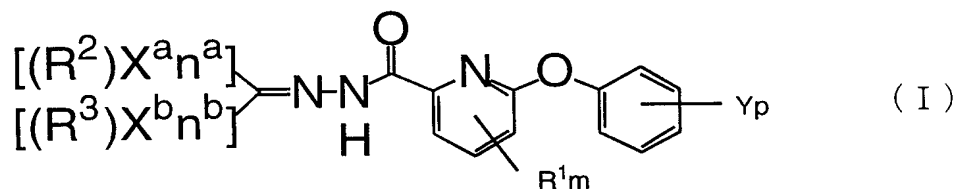
従来から、環境中の存在量を少なくできる、低薬量で優れた除草効果を示す除草剤、環境条件の変化に関わらず作物と雑草間に優れた選択的除草効果を示す除草剤、かつ、二毛作において後作に薬害を生じない除草剤に対する要望が高い。

発明の開示

本発明は、上記の実情に鑑み成されたものであり、その目的は、低薬量で優れた選択的除草効果を示しおよび二毛作の後作において薬害を生じない新規な化合物、その製造方法、その化合物を有効成分とする新規な除草剤を提供することにある。

本発明者等は産業上有用な、新規なピリジン誘導体を見いだすことを課題として種々研究を重ねた結果、公開特許公報にも記載のない新規な化合物である、6-フェノキシピコリン酸，アルキリデンヒドラジド誘導体が高い除草性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1の要旨は、一般式(I)で表される6-フェノキシピコリン酸、アルキリデンヒドラジド誘導体に存する。



[式中、各記号は次の定義内容を示す。]

R^1 は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノ基または($C_1 \sim C_4$ アルキル) ($C_7 \sim C_8$ アラルキル) アミノ基を示し、 m は、 $0 \sim 3$ の整数を示す。

R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、または、 X^a 、 X^b で置換されていてもよい基であって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、フェニル基もしくはアリールアルキル基(アルキル部分の炭素数は $C_1 \sim C_3$)を示す[R^2 、 R^3 の鎖状炭化水素部分は最も長い炭素鎖を主鎖とし、側鎖として結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を含めずに R^2 、 R^3 とし、側鎖の $C_1 \sim C_4$ アルキル基は置換基とする]。

X^a 、 X^b は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基[この $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、 R^2 、 R^3 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基の場合、末端には結合しない]、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基またはシアノ基を示し、

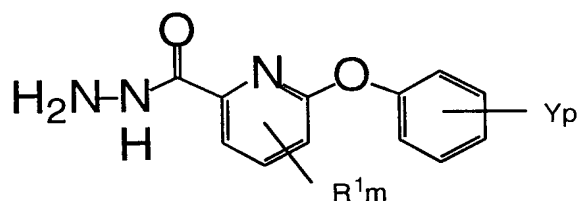
n^a 、 n^b は 0 又は R^2 、 R^3 における X^a 、 X^b と置換し得る水素の個数から選ばれる整数を示す。

また、 R^2 、 R^3 同士がアルキル鎖である場合、 R^2 、 R^3 同士が直接結合して環を形成するか、または、酸素原子、硫黄原子もしくは($C_1 \sim C_4$ アルキル化されていてもよい)窒素原子を介して環を形成していてもよい。

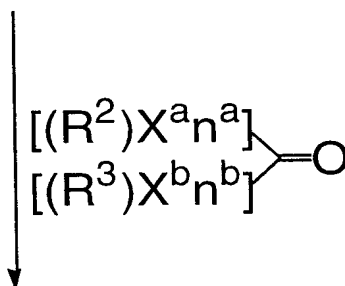
Y は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ基またはハロゲン原子を示し、p は、0～5の整数を示し、m、 n^a 、 n^b 、p が2以上の場合、 R^1 、 X^a 、 X^b 、Y は、それぞれ同一又は異なってもよい。]

本発明の第2の要旨は、下記的一般式(II)で表される6-フェノキシピコリン酸、ヒドラジド誘導体と一般式(III)で表されるアルデヒド類またはケトン類とを脱水縮合することの特徴とする一般式(I)で表される6-フェノキシピコリン酸、アルキリデンヒドラジド誘導体の製造方法に存する。

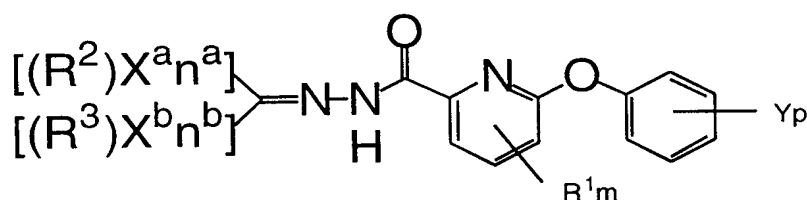
4



(II)



(III)



(I)

[式中、各記号は次の定義内容を示す。]

R^1 は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノ基または $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $(C_7 \sim C_8$ アラルキル) アミノ基を示し、 m は、 $0 \sim 3$ の整数を示す。

R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、または、 X^a 、 X^b で置換されていてもよい基であって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、フェニル基もしくはアリールアルキル基（アルキル部分は $C_1 \sim C_3$ ）を示す [R^2 、 R^3 の鎖状炭化水素部分は最も長い炭素鎖を主鎖とし、側鎖として結合し

ている $C_1 \sim C_4$ アルキル基を含めずに R^2 、 R^3 とし、側鎖の $C_1 \sim C_4$ アルキル基は置換基とする]。

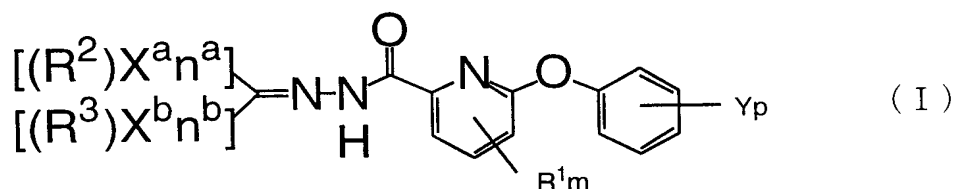
X^a 、 X^b は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基 [この $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、 R^2 、 R^3 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基の場合、末端には結合しないものとする]、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、シアノ基を示し、

n^a 、 n^b は0又は R^2 、 R^3 における X^a 、 X^b と置換し得る水素の個数から選ばれる整数を示す。

また、 R^2 、 R^3 同士がアルキル鎖である場合、 R^2 、 R^3 同士が直接結合して環を形成するか、または、酸素原子、硫黄原子もしくは($C_1 \sim C_4$ アルキル化されていてもよい)窒素原子を介して環を形成していてもよい。

Y は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ基またはハロゲン原子を示し、 p は、0～5の整数を示し、 m 、 n^a 、 n^b 、 p が2以上の場合、 R^1 、 X^a 、 X^b 、 Y は、それぞれ同一又は異なってもよい。]

本発明の第3の要旨は、一般式(I)で表される6-フェノキシピコリン酸、アルキリデンヒドラジド誘導体を有効成分として含有することを特徴とする除草剤に存する。



[式中、各記号は次の定義内容を示す。

R^1 は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノ基、($C_1 \sim C_4$ アルキル) ($C_7 \sim C_8$ アラルキル) アミノ基を示し、 m は、0 ~ 3 の整数を示す。

R^2 、 R^3 は、それぞれ、独立して水素原子、または、 X^a 、 X^b で置換されていてもよい基であって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、フェニル基もしくはアリールアルキル基 (アルキル部分の炭素数は $C_1 \sim C_3$) を示す [R^2 、 R^3 の鎖状炭化水素部分は最も長い炭素鎖を主鎖とし、側鎖として結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を含めずに R^2 、 R^3 とし、側鎖の $C_1 \sim C_4$ アルキル基は置換基とする]。

X^a 、 X^b は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基 [この $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、 R^2 、 R^3 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基の場合、末端には結合しない]、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基またはシアノ基を示し、

n^a 、 n^b は 0 又は R^2 、 R^3 における X^a 、 X^b と置換し得る水素の個数から選ばれる整数を示す。

また、 R^2 、 R^3 同士がアルキル鎖である場合、 R^2 、 R^3 同士が直接結合して環を形成するか、または、酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子 ($C_1 \sim C_4$ アルキル化されていてもよい) を介して環を形成していてもよい。

Y は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ基またはハロゲン原子を示し、 p は、0 ~ 5 の整数を示し、 m 、 n^a 、 n^b 、 p が 2 以上の場合、 R^1 、 X^a 、 X^b 、 Y は、それぞれ

同一又は異なっているいてもよい。]

以下、本発明を詳細に説明する。

先ず、本発明の上記の一般 (I) で表される 6-フェノキシピコリン酸、アルキリデンヒドラジド誘導体 (以下、化合物 (I) と略称する) について説明する。

本明細書の化合物 (I) の各記号 (R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^a 、 X^b 、 Y) の定義内容とその具体例について記載する。

R^1 におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基としては、メチル基、エチル基等、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基としては、トリフルオロメチル基等、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、(1-メチル) エトキシ基 (イソプロポキシ基に同じ) 等、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシ基等、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基等、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基等、ジ ($C_1 \sim C_4$ アルキル) アミノ基としては、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基等、($C_1 \sim C_4$ アルキル) ($C_7 \sim C_8$ アラルキル) アミノ基としては、メチル (フェニルメチル) アミノ基、エチル (フェニルメチル) アミノ基等が挙げられる。

上記の定義中、好ましい R^1 は、次に示す置換基である。

塩素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基。

m は、通常、0 ~ 3である、好ましくは0 ~ 1であり、 $m=1$ の時、 R^1 は、ピリジン環4位に結合していることが好ましい。

次に R^2 について説明する。

R^2 の鎖状炭化水素部分は最も長い炭素鎖を主鎖とし、側鎖として結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を含めずに R^2 とし、側鎖として結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基は X^a とする。

すなわち、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基は最も長い炭素数を R^2 として、それに結合している基を置換基としている。したがって、イソプロピル基においては、 R^2 がエチル基であり、その1位にメチル基が置換基として結合している。同様に、*t*-ブチル基においては、 R^2 がエチル基であり、その1位に、2個のメチル基が置換基として結合している。

$C_2 \sim C_6$ アルケニル基においては、ピリジンのイミノアミド部分(2-CONHN=C)の窒素-炭素二重結合を形成する炭素原子から最も離れた二重結合までの炭素数を R^2 とし、結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を X^a とする。

$C_2 \sim C_6$ アルキニル基においては、ピリジンのイミノアミド部分(2-CONHN=C)の窒素-炭素二重結合を形成する炭素原子から最も離れた三重結合までの炭素数を R^2 とし、結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を X^a とする。

二重結合と三重結合とが R^2 中に混在している場合、ピリジンのイミノアミド部分(2-CONHN=C)の窒素-炭素二重結合を形成する炭素原子から最も離れた多重結合までの炭素数を R^2 とし、結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を X^a とする。

R^3 の定義内容と R^3 と X^6 における規則性は、 R^2 の定義内容および R^2 と X^a における規則性と同じである。

R^2 、 R^3 として、次のような具体的な置換基を挙げることが出来る。

水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基としては、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基としては、エテニル基、1, 3-ブタンジエニル基

等、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基としては、エチニル基等、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等、フェニル基、アリールアルキル基（アルキル部分は $C_1 \sim C_3$ ）としては、フェニルメチル基等が挙げられる。

X^a 、 X^b は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基（この $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、 R^2 、 R^3 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基で有る場合、末端には結合しないものとする）、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、シアノ基を示す。

X^a 、 X^b として、次のような具体的な置換基を挙げることが出来る。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基としては、メチル基、エチル基、（1-メチル）エチル基等、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、（1-メチル）エトキシ基等、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、（1-メチル）エチルチオ基等、シアノ基が挙げられる。

n^a の範囲は、通常、0（未置換であることを意味する）～15、好ましくは0～10、より好ましくは0～7である。この範囲を R^2 と X^a との組み合わせによって、より詳しく説明する。

R^2 が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基の場合、 X^a との組み合わせによる n^a の範囲の違いを、 X^a の違いで示せば、次の様になる。

フッ素原子の場合には、 n^a は通常1～15、好ましくは1～10、より好ましくは1～7である。

フッ素原子以外のハロゲン原子やアルキル基の場合には、 n^a は通常1～7、好ましくは1～5、より好ましくは1～3である。

ハロゲン原子やアルキル基の以外の場合には、 n^a は通常1～3、好ましくは1～2である。

R^2 が $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基の場合、 X^a の種類によらず、 n^a の範囲は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

R^3 と X^b との組み合わせによる n^b の範囲は、この R^2 と X^a との組み合わせによる n^a の範囲と同じである。

$(R^2)X^a n^a$ の具体的な内容として、次に示す基を例示することができる。

$n^a=0$ の場合：

水素原子。

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基。

エテニル基、1, 3-ブタンジエニル基等の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基。

エチニル基、1-ブテン-3-イニル基、2-ペンテン-4-イニル基等の $C_2 \sim C_6$ アルキニル基。

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基。

フェニル基。

フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のフェニル($C_1 \sim C_3$)アルキル基[アリールアルキル基(アルキル部分は $C_1 \sim C_3$)において、アリールがフェニルであることを示す]。

X^a がアルキル基で、 n^a が1～2の場合：

1-メチルエチル基、1-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルプロピル基、2-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、

1, 1-ジメチルエチル基、1, 1-ジメチルプロピル基等の $C_3 \sim C_{12}$ アルキル基。

1-メチルエテニル基、2-メチルエテニル基、1, 2-ジメチルエテニル基、4-メチル-1, 3-ブタジエニル基、4, 4-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基等の $C_3 \sim C_9$ アルケニル基。

2-メチルエチニル基、2-エチルエチニル基、4-メチル-1-ブテン-3-イニル基等の $C_3 \sim C_9$ アルキニル基。

2-メチルシクロプロピル基、2, 2-ジメチルシクロプロピル基、2-メチルシクロブチル基、2-メチルシクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、等の $C_4 \sim C_9$ シクロアルキル基。

2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基等の $C_1 \sim C_4$ アルキルフェニル基。

(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、1-メチル(4-メチルフェニル)メチル基[1-(4-メチルフェニル)エチル基に同じ]、2-メチル-2-(4-メチルフェニル)エチル基、(2-エチルフェニル)メチル基、(3-エチルフェニル)メチル基、(4-エチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基等の($C_1 \sim C_4$ アルキルフェニル) $C_1 \sim C_3$ アルキル基。

X^a がハロゲン原子で、 n^a が1～7の場合：

フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、4-フルオロブチル基、クロロジフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチル基、2-ブロモ-2, 2-ジフルオロエチ

ル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、トリクロロメチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基、トリブロモメチル基、ブロモメチル基、2-ブロモエチル基、3-ブロモプロピル基、ヨードジフルオロメチル基、2-ヨードエチル基、3-ヨードプロピル基等のハロゲン置換 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基。

1-クロロエテニル基、2, 2-ジクロロエテニル基、2-クロロエテニル基、4-クロロ-1, 3-ブタジエニル基、4, 4-ジクロロ-1, 3-ブタジエニル基、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエニル、1-フルオロエテニル基、2, 2-ジフルオロエテニル基、2-フルオロエテニル基、4-フルオロ-1, 3-ブタジエニル基、4, 4-ジフルオロ-1, 3-ブタジエニル基、2, 3-ジフルオロ-1, 3-ブタジエニル、1-ブロモエテニル基、2, 2-ジブロモエテニル基、2-ブロモエテニル基、4-ブロモ-1, 3-ブタジエニル基、4, 4-ジブロモ-1, 3-ブタジエニル基、2, 3-ジブロモ-1, 3-ブタジエニル基等のハロゲン置換 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基。

2-クロロエチニル基、4-クロロ-1-ブテン-3-イニル基等の2-フルオロエチニル基、4-フルオロ-1-ブテン-3-イニル基、2-ブロモエチニル基、4-ブロモ-1-ブテン-3-イニル基等のハロゲン置換 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基。

2-クロロシクロプロピル基、2, 2-ジクロロシクロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロプロピル基、2-フルオロシクロプロピル、2, 2-ジフルオロシクロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロプロピル基等のハロゲン置換 $C_3 \sim C_6$ シクロア

ルキル基。

2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、3,4-ジブロモフェニル基、2,4-ジブロモフェニル基、2-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基等のハロゲン置換フェニル基。

(2-クロロフェニル)メチル基、(3-クロロフェニル)メチル基、(4-クロロフェニル)メチル基、2-(4-クロロフェニル)エチル基、2-(3-クロロフェニル)エチル基、2-(4-クロロフェニル)エチル基、(2,4-ジクロロフェニル)メチル基、2-(3-フルオロフェニル)エチル基、2-(4-フルオロフェニル)エチル基、1-(4-フルオロフェニル)エチル基等の(ハロゲン置換フェニル) $C_1 \sim C_3$ アルキル基。

X^a が $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基で、 n^a が1~2の場合：

メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、2-(メトキシ)エチル基、1-(メトキシ)エチル基、1-(メトキシ)プロピル基、2-(エトキシ)エチル基、3-(メトキシ)プロピル基、4-(メトキシ)ブチル基、2-(メトキシ)プロピル基、2-(エトキシ)プロピル基、1-(エトキシ)プロピル基、2,3-ジ(メトキシ)プロピル基等の $C_1 \sim C_4$ アルコキシ置換 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基。

2-メトキシエチニル基、2-エトキシエチニル基等のアルコキシ置換 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基。

2-メトキシエチニル基等のアルコキシ置換 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基。

2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェ

ニル基、2-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基等の $C_1 \sim C_4$ アルコキシ置換フェニル基。

2-(2-メトキシフェニル)エチル基、2-(3-メトキシフェニル)エチル基、2-(4-メトキシフェニル)エチル基、1-(4-メトキシフェニル)エチル基、2-(4-メトキシフェニル)プロピル基、(4-エトキシフェニル)メチル基、(3,4-ジメトキシフェニル)メチル基、(2,4-ジメトキシフェニル)メチル基等の($C_1 \sim C_4$ アルコキシ置換フェニル) $C_1 \sim C_3$ アルキル基。

X^a がアルキルチオ基で、 n^a が1~2の場合：

(メチルチオ)メチル基、(エチルチオ)メチル基、(プロピルチオ)メチル基、2-(メチルチオ)エチル基、2-(エチルチオ)エチル基、3-(メチルチオ)プロピル基、4-(メチルチオ)ブチル基、2-(メチルチオ)プロピル基、2-(エチルチオ)プロピル基、1-(エチルチオ)プロピル基、2,3-ジ(メチルチオ)プロピル基等の $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ置換 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基。2-(メチルチオ)フェニル基、3-(メチルチオ)フェニル基、4-メチルチオフェニル基等の $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ置換フェニル基。

2-(メチルチオ)エテニル基、2-(エチルチオ)エテニル基等のアルキルチオ置換 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基。

2-(メチルチオ)エチニル基等のアルキルチオ置換 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基。

[2-(メチルチオ)フェニル]メチル基、[3-(メチルチオ)フェニル]メチル基、[4-(メチルチオ)フェニル]メチル基、[4-(メチルチオ)フェニル]メチル基等の($C_1 \sim C_4$ アルキルチオ置換フェニル) $C_1 \sim C_3$ アルキル基。

X^a がシアノ基で、 n^a が1の場合：

シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等のシアノ置換 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基。

2-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、4-シアノフェニル基等のシアノ置換フェニル基。

(2-シアノフェニル)メチル基、(3-シアノフェニル)メチル基、(4-シアノフェニル)メチル基等の(シアノ置換フェニル) $C_1 \sim C_3$ アルキル基。

X^a がシクロアルキル基で、 n^a が1の場合：

シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロプロピルエチル基等の $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル置換 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基。

好ましい $(R^2)X^a n^a$ の具体的な内容としては、次に示す基を例示することが出来る。

水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、エテニル基、1, 3-ブタジエニル基、エチニル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、フェニル基、1-メチルエチル基、2-メチルブチル基、1, 1-ジメチルエチル基、1-メチルエテニル基、2-メチルエテニル基、1, 2-ジメチルエテニル基、2-メチルエチニル基、2-エチルエチニル基、4-メチルフェニル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、クロロジフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチル基、2-ブロモ-2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、トリクロロメチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、

2, 2, 2-トリクロロエチル基、トリブロモメチル基、ブロモメチル基、2-ブロモエチル基、3-ブロモプロピル基、1-クロロエテニル基、2, 2-ジクロロエテニル基、2, 2-ジフルオロエテニル基、2, 2-ジブロモエテニル基、2, 2-ジクロロシクロプロピル基、4-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、2-(メトキシ)エチル基、2-メトキシエテニル基、2-エトキシエテニル基、4-メトキシフェニル基、(メチルチオ)メチル基、(エチルチオ)メチル基、2-(メチルチオ)エチル基、2-(エチルチオ)エチル基、4-(メチルチオ)フェニル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、4-シアノフェニル基、シクロプロピルメチル基。

好ましい $(R^2)X^a n^a$ の具体的な内容としては、次に示す基を例示することが出来る。

水素原子、エテニル基、エチニル基、フェニル基、2-メチルブチル基、1, 1-ジメチルエチル基、1-メチルエテニル基、2-メチルエテニル基、1, 2-ジメチルエテニル基、2-メチルエチニル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、トリクロロメチル基、クロロメチル基、4-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、(メチルチオ)メチル基、(エチルチオ)メチル基、2-(メチルチオ)エチル基、シアノメチル基、4-シアノフェニル基、シクロプロピル基。

より好ましい $(R^2)X^a n^a$ の具体的な内容としては、次に示す基を例示することが出来る。

トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、1, 1, 2, 2,

2-ペンタフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、トリクロロメチル基、クロロメチル基等のハロゲン化アルキル基。

$(R^3)X^b n^b$ の具体的な内容は、 $(R^2)X^a n^a$ で示した具体的な内容と同じである。

また、上記の定義中、 $(R^2)X^a n^a$ と $(R^3)X^b n^b$ との好ましい組合わせとしては、 $(R^2)X^a n^a$ が上記の置換基をしめす場合、 $(R^3)X^b n^b$ としては上記に示した置換基中、水素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、もしくは $C_1 \sim C_3$ ハロアルキル基が好ましい。

具体的な内容としては、次に示す基を例示することが出来る。

水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、1-メチルエチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、トリクロロメチル基、クロロメチル基、トリブロモメチル基、ブロモメチル基。

より好ましくは、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基であり。特に好ましいのは水素原子である。

R^2 と R^3 とがアルキル鎖の場合、化合物 (I) の 2-CONHN=C のイミノ部の炭素原子と一緒にあって、 R^2 と R^3 とが直接結合して環を形成するか、または、酸素原子、硫黄原子、もしくは ($C_1 \sim C_4$ アルキル化されていてもよい) 窒素原子を介して環を形成していても良い。

このような環状化合物を、化合物 (I) の 2-CONHN=C のイミノ部窒素原子に結合している基として示せば、次の様な基を例示することが出来る。

シクロブチリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、

シクロヘプチリデン基等の R^2 と R^3 との炭素原子で直接結合して環を形成している基。

2-メチル-3-テトラヒドロフリリデン基、テトラヒドロ-4-ピラニリデン基等の R^2 と R^3 との炭素原子が酸素原子を介して環を形成している基。

テトラヒドロ-4-チオピラニリデン基等の R^2 と R^3 との炭素原子が硫黄原子を介して環を形成している基。

1-メチル-4-ピペリジリデン基、4-ピペリジリデン基等の R^2 と R^3 との炭素原子が、($C_1 \sim C_4$ アルキル化されていてもよい)窒素原子〔水素原子もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基が結合している窒素原子の意味である〕を介して環を形成してしている基。

本化合物 (I) のYとして、次のような具体的な基をあげることが出来る。

$C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基としては、トリフルオロメチル基等、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基としては、メチル基、エチル基、(1-メチル)エチル基等、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、(1-メチル)エトキシ基等、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基等、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、(1-メチル)エチルチオ基等、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ基としては、トリフルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基等、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。

上記の定義中、好ましいYは次に示す基である。

トリフルオロメチル基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、塩素、臭素である。

特に好ましいYは、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチルチオ基、塩素原子である。

pの範囲は、通常、0（未置換であることを意味する）～5であり、0～3の範囲が好ましく、pが1であり、Yが3位に結合していることがより好ましい。

上述の好ましい置換基および整数の組み合わせにおいて、本化合物(I)として、下記の表1～表7に記載の化合物を例示することができる。

表 1

化合物番号	置換基			
	R ¹ a)	R ² X ^a n ^a b)	R ³ X ^b n ^b b)	Yp d)
I-1	4-OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃ —	H —	3-CF ₃
I-2	4-OCH ₃	CH ₂ CH ₃ —	H —	3-CF ₃
I-3	4-OCH ₃	CH ₃ —	H —	3-CF ₃
I-4	4-OCH ₃	CHCH ₃ 1-CH ₃	H —	3-CF ₃
I-5	4-OCH ₃	C 1,1,1-F ₃	H —	3-CF ₃
I-6	4-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-7	4-OCH ₃	CH ₂ 1-Cl	H —	3-CF ₃
I-8	4-OCH ₃	CH ₂ 1-F	H —	3-CF ₃
I-9	4-OCH ₃	CH ₂ 1-Br	H —	3-CF ₃
I-10	4-OCH ₃	H —	H —	3-CF ₃

表 2

化合物番号	置換基			
	R ¹ a)	R ² X ^a n ^a b)	R ³ X ^b n ^b b)	Yp d)
I-11	4-OCH ₃	CH ₂ 1-OCH ₃	H —	3-CF ₃
I-12	4-OCH ₃	CH ₂ 1-SCH ₃	H —	3-CF ₃
I-13	4-OCH ₃	シクロフ°ロピ°ル —	H —	3-CF ₃
I-14	4-OCH ₃	シクロフ°ロピ°ル —	CH ₃ —	3-CF ₃
I-15	4-OCH ₃	CH ₂ 1-CN	H —	3-CF ₃
I-16	4-OCH ₃	CH ₃ —	CH ₃ —	3-CF ₃
I-17	4-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-OCF ₃
I-18	4-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-SCF ₃
I-19	4-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-OCHF 2
I-20	4-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CH ₃

表 3

化合物番号	置換基			
	R ¹ a)	R ² X ^a n ^a b)	R ³ X ^b n ^b b)	Yp d)
I-21	4-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-OCH ₃
I-22	4-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-Cl
I-23	4-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	4-Cl
I-24	4-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	2-Cl
I-25	4-OCH ₃	CH ₂ CH ₃ —	CH ₃ —	3-CF ₃
I-26	4-OCH ₃	CH ₂ CH ₃ —	CH ₂ CH ₃ —	3-CF ₃
I-27	4-OCH ₃	CH ₂ 1-OCH ₃	CH ₃ —	3-CF ₃
I-28	4-OCH ₃	CH ₂ 1-SCH ₃	CH ₃ —	3-CF ₃
I-29	4-OCH ₃	CH ₂ CH ₂ 2-SCH ₃	H —	3-CF ₃
I-30	4-OCH ₃	C 1,1,1-F ₃	CH ₃ —	3-CF ₃

表 4

化合物番号	置換基			
	R ¹ a)	R ² X ^a n ^a b)	R ³ X ^b n ^b b)	Yp d)
I-31	4-OCH ₃	C 1,1,1-F ₃	C 1,1,1-F ₃	3-CF ₃
I-32	4-OCH ₃	Ph —	H —	3-CF ₃
I-33	4-OCH ₃	Ph 2,4-F ₂	H —	3-CF ₃
I-34	4-OCH ₃	Ph 4-CN	H —	3-CF ₃
I-35	4-OCH ₃	Ph —	CH ₃ —	3-CF ₃
I-36	4-OCH ₃	CH ₂ Ph —	H —	3-CF ₃
I-37	4-OCH ₃	CH=CH 2-CH ₃	H —	3-CF ₃
I-38	4-OCH ₃	シクロヘキシル —	CH ₃ —	3-OCH ₃
I-39	4-SCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-40	4-(NCH ₃) ₂	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃

表 5

化合物 番号	置換基			
	R ¹ a)	R ² X ^a n ^a b)	R ³ X ^b n ^b b)	Yp d)
I-41	4-NHCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-42	4-NHCH ₂ CH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-43	4-NHCH ₂ CH ₃	CH ₃ —	CH ₃ —	3-CF ₃
I-44	4-N(CH ₂ Ph)CH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-45	4-N(CH ₂ Ph)CH ₂ CH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-46	5-OCH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-47	3-Cl	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-48	—	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-49	—	C 1,1,1-Cl ₃	H —	3-CF ₃
I-50	—	C 1-Cl-1,1,-F ₂	H —	3-CF ₃

表 6

化合物番号	置換基			
	R ¹ a)	R ² X ^a n ^a b)	R ³ X ^b n ^b b)	Yp d)
I-51	4-CH ₃	CC 1,1,2,2,2-F ₅	H —	3-CF ₃
I-52	—	C 1,1,1-F ₃	C 1,1,1-F ₃	3-CF ₃
I-53	4-OCH ₃	C≡C 2-CH ₃	H —	3-CF ₃
I-54	4-OCH ₃	CCC 1,1,2,2,3,3,3-F ₇	H —	3-CF ₃

表 7

化合物 番号	置換基			
	R^1 a)	R^2 $X^a n^a$ c)	R^3 $X^b n^b$ c)	Yp d)
I-100	4-OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		3-CF ₃
I-101	4-SCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		3-CF ₃
I-102	—	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		3-CF ₃
I-103	4-OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		3-CF ₃
I-104	4-OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		3-CF ₃
I-105	4-OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -		3-CF ₃
I-106	4-OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -		3-CF ₃

(注)

a) : R^1 は、ピリジン環上の置換基を示す。例えば、化合物番号 (I-1) の 4-OCH₃ は、ピリジン環上4位の炭素原子にOCH₃が結合していることを示す。

b) : 1) R^2 が鎖状炭化水素化合物の場合 :

化合物番号 (I-4) の CHCH_3 は、水素原子の不足した炭素原子でピリジンの 2- $\text{CONHN}=\text{C}$ のイミノ部分の炭素原子に結合し、更に同じ炭素原子を介して、 X^an^a に結合している。ここで、 X^an^a の記載 (X^bn^b においても同様である) について述べる。“-” は、未置換 ($\text{n}^a=0$) であることを意味する。また、 R^2 が置換基を有する場合、ハイフンの前の数字は結合位置を示す。上記の表において、明細書の説明文と同様に、ピリジンの 2- $\text{CONHN}=\text{C}$ のイミノ部分の炭素原子に結合した $\text{R}^2\text{X}^a\text{n}^a$ の形式で記載しているので、 R^2 の炭素原子を 1 位として結合位置を記載する。すなわち、1- CH_3 は、 CHCH_3 のピリジンの 2- $\text{CONHN}=\text{C}$ のイミノ部分の炭素原子に結合した炭素原子を 1 位とし、この 1 位の炭素原子に CH_3 が結合していることを表わす。

化合物番号 (I-6) の CC は、結合数の不足している炭素原子でピリジンの 2- $\text{CONHN}=\text{C}$ のイミノ部分の炭素原子に結合し、この CC にさらに 5 個のフッ素原子が結合していることを表わす。この様に結合数の不足した炭素原子が 2 個以上あるときは左端を 1 位とする。

このように、 R^2 が炭素原子と水素原子から成る場合は、ピリジンの 2- $\text{CONHN}=\text{C}$ のイミノ部分の炭素原子および X^an^a に結合している炭素原子の結合数が不足したままで記載する。

2) R^2 がフェニル基の場合：

フェニル基を Ph で示し、その Ph が置換基を有する場合、ハイフンの前の数字は結合位置を示し、且つ、後に置換基 (X^a) と結合位置が 2 箇所以上ある場合の個数 (n^a) を示す。この X^an^a の記載方法は、 X^bn^b においても同様である。

“-” は、未置換 ($\text{n}^a=0$) であることを意味する。また、 Ph が置換基を有する場合、ハイフンの前の数字は結合位置を示す。ピリジンの 2- $\text{CONHN}=\text{C}$ のイミノ部分の炭素原子に結合したフェニル基の炭素原

子を1位として、結合位置を記載する。すなわち、化合物 (I-33) は、 R^2 が Ph で、ピリジンの 2-CONHN=C のイミノ部分の炭素原子と結合しているフェニル基の炭素原子を1位とし、その2位と4位にフッ素原子が1つずつ結合していることを表わす。

上述の記載方法は、 R^3 においても同様である。

c) : R^2 および R^3 がアルキル鎖である場合であって、且つ、 R^2 、 R^3 同士が直接結合して環を形成するか、または、酸素原子、硫黄原子もしくは窒素原子 ($C_1 \sim C_4$ アルキル化されていてもよい) を介して環を形成する場合は、 $R^2 X^a n^a$ と $R^3 X^b n^b$ の全構造を記載する。この時、ピリジンの 2-CONHN=C のイミノ部分の炭素原子に結合した炭素原子の前のハイフンは、結合位置を示す。化合物 (I-100) は、直接アルキル鎖同士が結合して5員環を形成していることを意味する。また、化合物 (I-104) の O は酸素原子を介し、化合物 (I-105) の S は酸素原子を介し、化合物 (I-106) の NCH_3 は窒素原子を介して環を形成していることを意味する。

d) : Yp は、フェノキシ環の置換基を示し、また、置換基を有する場合、ハイフンの前の数字は結合位置を示す。この時、酸素原子を介してピリジンの炭素原子に結合しているフェニル基上の炭素原子を1位とする。化合物 (I-1) の 3- CF_3 は、フェノキシ環の3位の炭素原子に CF_3 が結合していることを示す。

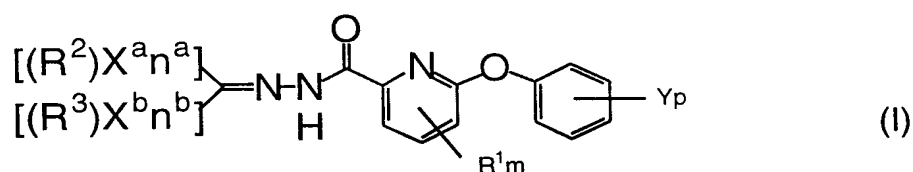
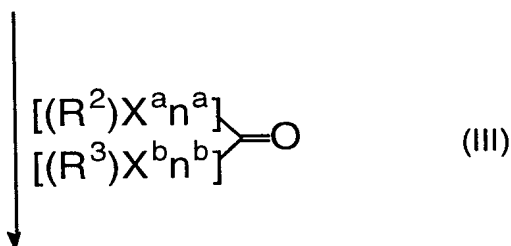
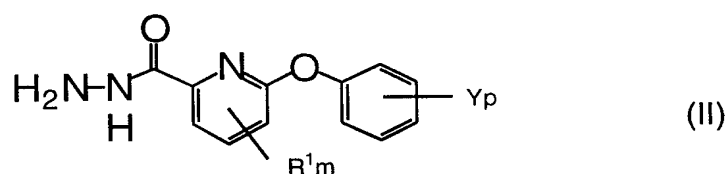
次いで、本化合物 (I) の製造方法について説明する。第2の要旨に係る本発明の製造方法において、使用される溶媒としては、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、石油エーテル、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメ

チルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン等のアミド類、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジグリム、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール等のアルコール類が挙げられる。

また、使用される他の溶媒としては、水、酢酸、二硫化炭素、アセトニトリル、酢酸エチル、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等が挙げられる。これらの溶媒は、単独でまたは2種類以上の混合物で使用してもよい。本発明による方法の個々の反応段階は、溶媒または混合溶媒中で有利に行なわれる。また、互いに均一な層を形成することのない溶媒からなる溶媒組成物を使用してもよい。この場合、反応系に相間移動触媒、例えば、慣用の第四アンモニウム塩またはクラウンエーテルを添加してもよい。

次いで、第2の要旨に係る本発明の製造方法について説明する。本化合物(I)は、下記の一般式(II)で表される6-フェノキシピコリン酸、ヒドラジド誘導体を、一般式(III)で表されるアルデヒド類またはケトン類のカルボニル基に付加させ、ついで、脱水することにより得られる。これらを反応式で示したのが、下記の反応式である。

30



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y 、 X^a 、 X^b 、 m 、 n^a 、 n^b 、 p は前述の通りである。)

反応は通常、化合物 (III) と化合物 (II) とを、溶媒中あるいは過剰の化合物 (III) を溶媒とした系中で混合することにより行う。また、本反応は、ヒドラジド窒素原子のアルデヒド類とケトン類のカルボニル基とによる付加脱水反応であるので、無触媒でも進行する場合もあるが、触媒として酸を使用したり、酢酸等の有機酸そのものを溶媒として使用したり、または、ベンゼン等の溶媒を使用して、共沸脱水操作を行う方がよい場合もある。また、化合物 (II) に対する化合物 (III) の使用量は、化合物 (III) を過剰に加えた方が反応が進行しやすいことがあるが、通常0.5 ～1000倍モル、好ましくは0.8～500倍モルである。

反応温度は、通常0 ～200 ℃、好ましくは10～150 ℃である。

反応時間は、通常数分～数日である。

上記において、使用される酸性化合物としては以下の化合物を例示できる。

酸としては、通常、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。これらの酸は、単独で使用したりまたは2種類以上の混合物で使用してもよい。

上記の化合物(III)は市販品または既存の技術で製造される化合物を使用することが出来る。また、安定化のために、水和物や各種アセタールとして市販されていたり、または、既存の技術で製造された水和物やアセタールの保護基をはずすことにより得られる化合物(III)を使用することも出来る。

例えば、次のようなアルデヒド類(アルデヒドの調製試薬を含めてアルデヒド類という)を例示することが出来る。化合物(III)において、 R^2 、 R^3 の少なくとも一方が水素原子である例を示す。

ホルムアルデヒド。

アセトアルデヒド、n-プロピオンアルデヒド、n-ブチラルデヒド、2-メチルプロピオンアルデヒド等の無置換アルカンカルボキサルデヒド類。

クロロアセトアルデヒド、ブromoアセトアルデヒド、クロラール、ブromアール、クロロジフルオロアセトアルデヒド水和物、トリフルオロアセトアルデヒド水和物、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピオンアルデヒド水和物、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチラルデヒド水和物等のハロゲン置換アルカンカルボキサルデヒド類。

メトキシアセトアルデヒド、3-メトキシプロピオンアルデヒドジメチルアセタール、3-メトキシブチラルデヒドジメチルアセタール等のアル

コキシ置換アルカンカルボキサルデヒド類。

3- (メチルチオ) プロピオンアルデヒド、 (メチルチオ) アセトアルデヒドジメチルアセタール等のアルキルチオ置換アルカンカルボキサルデヒド類。

シアノアセトアルデヒドジメチルアセタール、 3-シアノプロピオンアルデヒドジメチルアセタール等のシアノ置換アルカンカルボキサルデヒド類。

クロトンアルデヒド、 3-メチル-2-ブテナール等のアルケンカルボキサルデヒド類。

2-ブチン-1-アルジエチルアセタール等のアルキンカルボキサルデヒド類。

シクロプロパンカルボキサルデヒド、 シクロヘキサンカルボキサルデヒド等のシクロアルカンカルボキサルデヒド類。

2-メチルベンズアルデヒド、 3-メチルベンズアルデヒド、 4-メチルベンズアルデヒド等のアルキル置換ベンズアルデヒド類。

2-クロロベンズアルデヒド、 3-ブromoベンズアルデヒド、 4-フルオロベンズアルデヒド、 2,4-ジフルオロベンズアルデヒド等のハロゲン置換ベンズアルデヒド類。

2-メトキシベンズアルデヒド、 3-メトキシベンズアルデヒド、 4-エトキシベンズアルデヒド等のアルコキシ置換ベンズアルデヒド類。

4- (メチルチオ) ベンズアルデヒド等のアルキルチオ置換ベンズアルデヒド類。

2-シアノベンズアルデヒド、 3-シアノベンズアルデヒド、 4-シアノベンズアルデヒド等のシアノ置換ベンズアルデヒド類。

フェニルアセトアルデヒド、 2-フェニルプロピオンアルデヒド等のアリールアルカンカルボキサルデヒド類。

これら自体を使用すること、また、第一アルコール類およびアルキル基の酸化反応、カルボン酸誘導体（カルボン酸、酸ハロゲン化物、酸アミド類、エステル類）等の還元反応などの既存の手法を使用して製造できる化合物を使用することも出来る。

次に、ケトン類（ケトンの調製試薬を含めて、ケトン類で示す）の事例を記述する。化合物（III）において、 R^2 、 R^3 ともに水素原子でない例を示す。

アセトン、2-プロパノン、3-ブタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン等のジアルキルケトン類。

1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノン、ヘキサフルオロ-2-プロパノン、1-クロロ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-プロパノン、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-4-ペンタノン、3-ブromo-1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノン、3-クロロ-1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノン等のハロゲン置換ジアルキルケトン類。

1-メトキシ-2-プロパノン等のアルコキシ置換ジアルキルケトン類。

3-メチルチオ-2-ブタノン等のアルキルチオ置換ジアルキルケトン類。

シクロプロピルメチルケトン等のシクロアルキル（アルキル）ケトン類。

ジシクロプロピルケトン、ジシクロヘキシルケトン等のジシクロアルキルケトン類。

3-ブテン-2-オン、4-メトキシ-3-ブテン-2-オン、4-エトキシ-1,1,1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン等のアルケニル（アルキル）ケトン類。

3-ブチン-2-オン等のアルキニル（アルキル）ケトン類。

アセトフェノン、p-（メチルチオ）アセトフェノン、m-（メトキシ）アセトフェノン、o-メチルアセトフェノン、p-クロロアセトフェノン、

p-シアノアセトフェノン、クロロジフルオロアセトフェノン、シクロプロピル フェニル ケトン、シクロプロピル p-フルオロフェニル ケトン、シクロヘキシル フェニル ケトン等の各種フェニル (アルキル) ケトン類。

ベンゾフェノン、p- (メトキシ) ベンゾフェノン、m-メチルベンゾフェノン等の各種ベンゾフェノン類。

フェニルアセトン、ベンジルアセトン等のアラルキル (アルキル) ケトン類

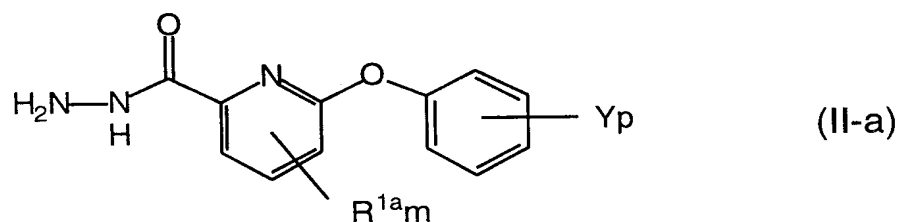
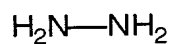
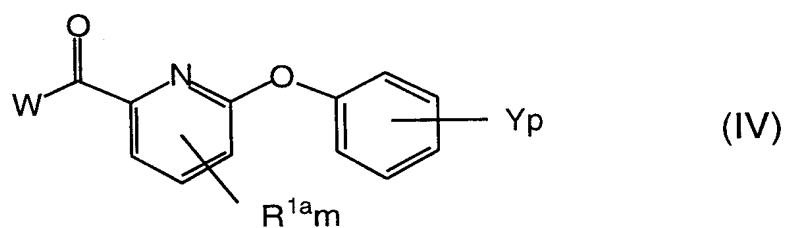
シクロブタノン、シクロペントノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2-メチルテトラヒドロフラン-3-オン、テトラヒドロ-4H-ピラン-4-オン、4-オキソチアン等の各種環状ケトン類。

これら自体を使用すること、また、第2アルコール類の酸化反応やカルボン酸誘導体 (カルボン酸、酸ハロゲン化物、酸アミド類、エステル類) 等の有機金属試薬を使用した置換反応、ジハロゲン化物の加水分解などの既存の手法によって製造される化合物を使用することも出来る。

上記の化合物(II)は、以下の2つの手法によって製造することが出来る。

(1) 手法1としては、一般式(IV)で表される化合物の脱離基Wをヒドラジンの窒素原子で置換することにより得られる。

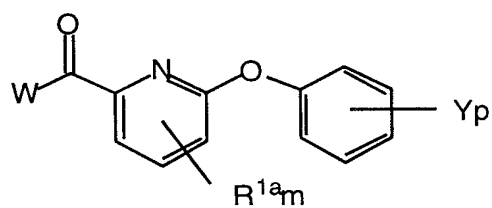
35



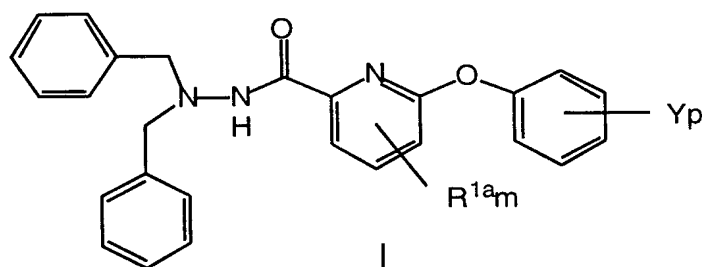
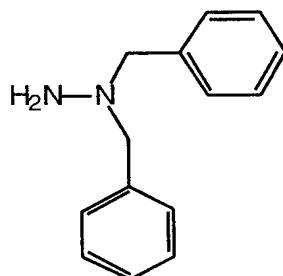
(式中、 R^{1a} は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノ基、($C_1 \sim C_4$ アルキル) ($C_7 \sim C_8$ アラルキル) アミノ基を示し、 W はハロゲン原子もしくは低級アルコキシ基もしくは水酸基を示し、 Y 、 m 、 p は上記の通りである。)

(2) 手法2としては、一般式(IV)で表される化合物の脱離基 W を1,1-ジベンジルヒドラジンの2位の窒素原子で置換し化合物(V)を製造し、次いで、加水素化分解することにより製造することが出来る。

36

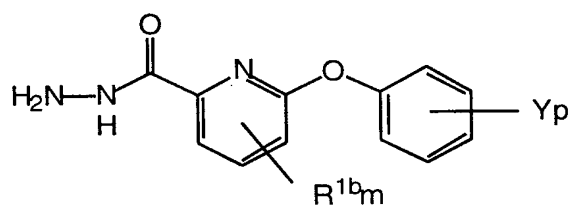


(IV)



(V)

加水素化分解



(II-b)

(式中、 R^{1b} は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$

アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノ基、($C_1 \sim C_4$ アルキル) ($C_7 \sim C_8$ アラルキル)アミノ基(但し、アラルキル基が加水素化分解を受けるフェニルメチル基の場合を除く)を示し、Wは低級アルコキシ基もしくは、ハロゲン原子、または、水酸基を示す。 R^{1a} 、Y、m、pは上述の通りである。)

化合物(II)の製造方法を以下に示す。

(1) 手法1における化合物(II)の製造は、通常有機溶媒中で行われる。生成した化合物(II-a)のヒドラジドの NH_2 基は、化合物(IV)と反応し得るので過剰のヒドラジンを使用することが好ましい。ヒドラジンの使用量は、化合物(IV)に対し、通常1.0 ~ 1000倍モル、好ましくは2.0 ~ 100倍モルである。また、ヒドラジンの発生源として硫酸塩や塩酸塩等の酸塩を使用する場合は、フリーのヒドラジンを得るために酸に対して当量以上のトリエチルアミン等の塩基を共存させることも出来る。脱離基としては、メトキシ基、エトキシ基等の低級アルコキシ基、塩素原子や臭素原子のようなハロゲン原子、または水酸基等が使用される。脱離基として低級アルコキシ基を用いると、ハロゲン原子よりも化合物(IV)の反応性が低いため、ヒドラジンに(IV)が2分子結合した化合物の副生を少なくすることが出来る。さらに、低級アルコキシ基の脱離能は、水酸基をよりも高いので、より好ましい脱離基といえる。

反応温度は、通常0 ~ 200℃、好ましくは10 ~ 100℃である。

反応時間は、通常数分 ~ 数日である。

(2) 手法2においては、まず、化合物(V)を製造する方法について記載する。反応は通常有機溶媒中で行われ、脱離基としては、塩素原子や臭素原子のようなハロゲン原子、もしくは、メトキシ基、エトキシ基等の低級アルコキシ基等が使用される。化合物(IV)の反応性は、低

級アルコキシ基よりもハロゲン原子のほうが高いので、脱離基として、ハロゲン原子が好ましく、中でも塩素原子がより好ましい。

脱離基としてハロゲン原子を使用しても、方法（１）と異なり、大過剰の1,1-ジベンジルヒドラジンを使用する必要はない。反応の過程でハロゲン化水素が発生するので、1,1-ジベンジルヒドラジンは、ハロゲン化水素の捕捉のために、1当量以上過剰に加えるのが好ましい。1,1-ジベンジルヒドラジンの使用量は、化合物（IV）に対し、通常2.0 ～ 10.0倍モル、好ましくは2.0 ～ 5.0 倍モルである。

また、ハロゲン化水素を除去するために、1,1-ジベンジルヒドラジンを反応液中に過剰に加える代りに、トリエチルアミン等の塩基を共存させる方法もある。この場合、1,1-ジベンジルヒドラジンの使用量は、化合物（IV）に対し、通常1.0 ～ 5.0 倍モル、好ましくは1.0 ～ 3.0 倍モルである。また、1,1-ジベンジルヒドラジンの発生源として硫酸塩や塩酸塩等の酸塩を使用する場合は、フリーの1,1-ジベンジルヒドラジンを得る為に、酸に対して当量以上のトリエチルアミン等の塩基を共存させる方法もある。

反応温度は、通常0～200℃、好ましくは10～100℃である。

反応時間は、通常数分～数日である。

本方法において、低級アルコキシ基や水酸基を脱離基として使用する場合、反応の過程でハロゲン化水素が発生しないので、1,1-ジベンジルヒドラジンを1当量超えて過剰に加えたり、トリエチルアミンを系に添加する必要がない。1,1-ジベンジルヒドラジンの使用量は、通常1.0 ～ 10.0倍モル、好ましくは1.0 ～ 5.0 倍モルである。

反応温度は、通常0～250℃、好ましくは10～180℃である。

反応時間は、通常数分～数日である。

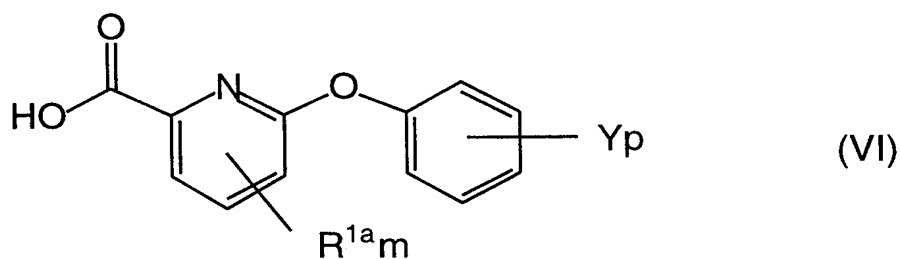
次に、得られた化合物（V）を加水素化分解して化合物（II-b）を得

る方法について述べる。本反応は、通常溶媒中で行わる。加水素化触媒としては、通常、白金、パラジウム、ニッケル等の表面積を大きくして活性を高めた触媒やこれらの金属を活性炭、炭素、炭酸バリウム、アルミナ等に担持させた触媒が挙げられる。これらの中で、パラジウム炭素、ラネーニッケル等が好ましい。また、反応促進剤を使用しなくても反応は進行するが、反応促進剤を使用する場合、塩酸、過塩素酸、酢酸等の酸が反応促進剤として使用できる。反応は、通常室温～100℃で、通常30分～数日間行なう。

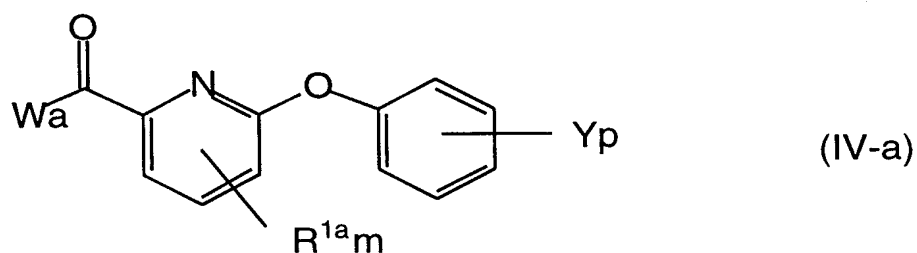
次に、上記で使用される化合物(IV)の製造方法を以下に示す。

まず、上記の化合物(IV)のWがハロゲン原子の場合：6-フェノキシピコリン酸(VI)を塩化チオニル、塩化ホスホリル、五塩化リン、三塩化リン、臭化ホスホリル等のハロゲン化試薬でハロゲン化して得ることが出来る。これらの反応工程を示したのが、下記の反応式である。

40



ハロゲン化試薬



(式中、Waはハロゲン原子、 R^{1a} 、Y、m、p は前述の通りである。)

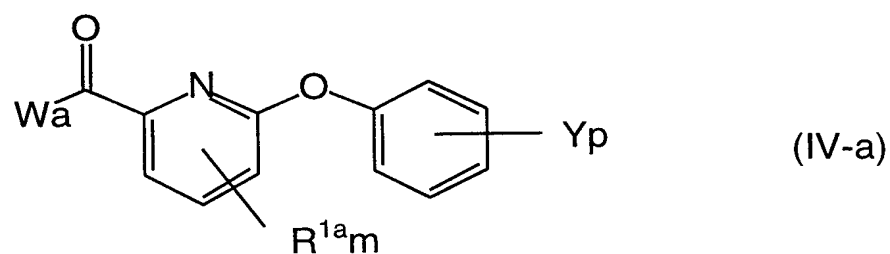
ハロゲン化は、ベンゼン、トルエン等の酸ハロゲン化物に不活性な溶媒中、通常0～250℃、好ましくは30～150℃の反応温度で行う。

ハロゲン化試薬の量は、6-フェノキシピコリン酸(VI)に対して、通常0.3～10倍モル、好ましくは1～5倍モルである。また、ジメチルホルムアミド等の反応促進剤を用いるのが好ましい。

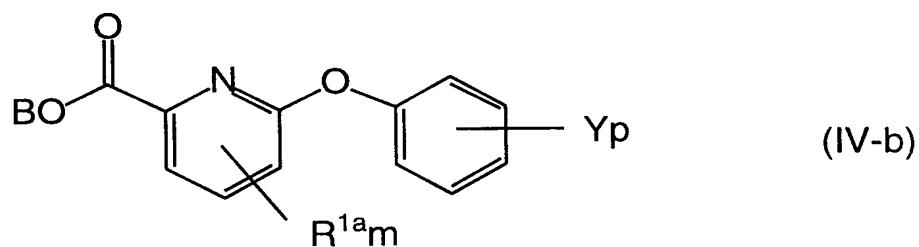
反応時間は、通常数分～数日間である。

上記の化合物(IV)のWが低級アルコキシ基の場合：6-フェノキシピコリン酸ハロゲン化合物(VI-a)を低級アルコールでエステル化して得ることが出来る。これらの反応工程を、下記の反応式で示す。

41



B-OH



(式中、B は低級アルキル基、 R^{1a} 、Y、m、p は前述の通りである。)

エステル化は、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン等の酸ハロゲン化物に不活性な溶媒中、もしくは、反応させるアルコールを溶媒として、0～還流点の、好ましくは、室温～還流点の反応温度を使用する。

アルコールの量は、通常、0.5～1000倍モル、好ましくは1～100倍モルの割合を使用する。また、反応の過程で生成するハロゲン化水素を補足するためにトリエチルアミン等の塩基を用いるのがより好ましい。

反応時間は通常、数分～数日間行なう。

本発明で使用する6-フェノキシ-2-ピコリン酸化合物〔化合物(VI)〕の一部は特開平4-217959号公報に記載されている。〔例えば、

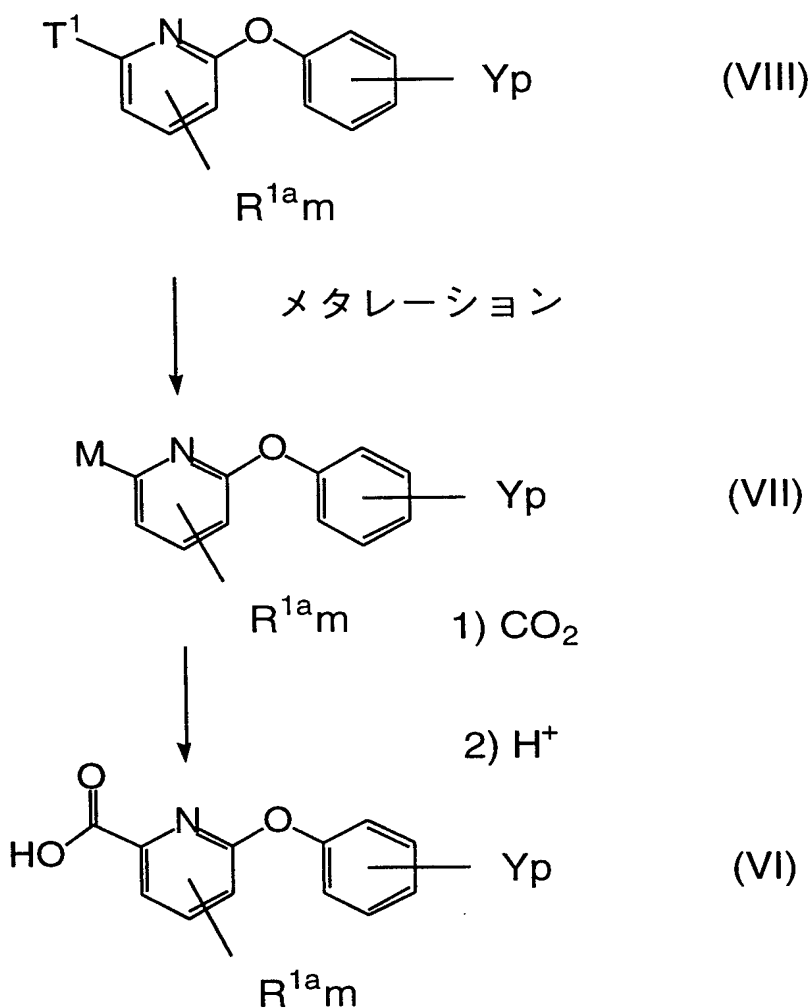
化合物 (VI、 $m=0$ 、 $Yp=3-CF_3$) 等]

化合物 (VI) は、特開平4-217959号公報に記載の方法によっても製造できるが、さらに、化合物 (VI) は、以下のようにしても製造できる。

まず、第1の製造方法について説明する。化合物 (VI) は2-ハロゲノ-6-フェノキシピリジン誘導体 (以下化合物 (VIII) と略称する) を金属化することにより、一般式 (VII) で表される2-(金属置換)-6-フェノキシピリジン誘導体 (以下化合物 (VII) と略称する) を得、次いで、当該化合物 (VII) と二酸化炭素とを反応させた後、プロトン置換することにより得られる。

これらを反応式で示したのが、下記の反応式である。

43



(式中、T¹ はハロゲン原子を示し、M はアルカリ金属、アルカリ土類金属 Q (Q はハロゲン原子を示す)、または、1/2 (Cu アルカリ金属) を示す、R^{1a}、Y、m、p は前述の通りである。)

上記化合物 (VIII) の金属化剤としては、通常、ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム等のアルカリ金属の有機金属化合物、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム等のアルカリ土類金属類などが挙げられる。また、上述の試薬によって調製されたアルカリ金属の有機金属化合物やグリニャール試薬と 1 価の銅塩から調製した有機銅化合物などが挙げられる。

上記の化合物 (VII) は、化合物 (VIII) を前記の金属化剤で処理することにより得られる。金属化剤で処理する温度は、通常 $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

反応時間は、通常数分～数時間である。

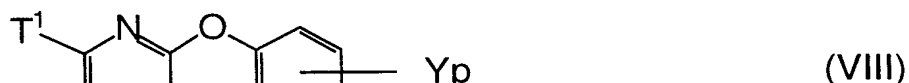
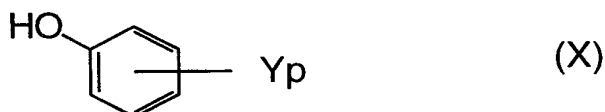
上記化合物 (VI) は、得られた化合物 (VII) を二酸化炭素と反応させた後、プロトン置換することにより得られる。前記のプロトン置換は、反応溶液を酸性水溶液で処理することにより行われる。酸としては、通常、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、硫酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。これらの酸は、単独で使したりまたは2種類以上を混合して使してもよい。

上記化合物 (VI) の製造の際に使用する溶媒としては、有機金属化合物に不活性な溶媒、例えば、石油エーテル、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジグリム、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。これらの溶媒は、単独で使したりまたは2種類以上を混合して使してもよい。

上記化合物 (VIII) は以下の様にして製造される。2, 6-ジハロゲノピリジン誘導体 (以下化合物 (IX) と略称する) と一般式 (X) で表される (置換または無置換) フェノール (以下化合物 (X) と略称する) を通常、有機溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより得られる。反応温度は、通常 $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 180^{\circ}\text{C}$ である。

反応時間は数分～数時間である。

これらの反応式を下記に示す。

R^{1a}mR^{1a}m

(式中、T¹、T²はハロゲン原子を示し、これらは同一でも異なってもよい。R^{1a}、Y、m、pは前述の通りである。)

上記の反応及び後述の一般式 (XI)、(XIII) で表される化合物の合成は、ピリジン環炭素原子への求核的置換反応であるので、塩基の使用が好ましく、以下の塩基性化合物を例示できる。

リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムなどのアルカリ土類金属類。

ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム *t*-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド類。

水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化合物類。

炭酸カリウムや炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩。

炭酸カルシウムや炭酸バリウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩。

水素化カルシウム等のアルカリ土類金属水素化合物類。

水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物類。
水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物類。

酸化マグネシウム、酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物類。

メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、フェニルリチウム等のアルカリ金属の有機金属化合物類。

メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムブロマイド、*n*-ブチルマグネシウムブロマイド等の有機グリニャール試薬類。

アルカリ金属の有機金属化合物や、グリニャール試薬と 1 価の銅塩から調製した有機銅化合物類。

リチウムジイソプロピルアミド等のアルカリ金属アミド類。

上記の原料となる化合物 (IX) は、以下の方法にて製造することが出来る。

先ず、2, 6-ジハロゲノ置換ピリジン、例えば、2, 6-ジハロゲノ-4-置換ピリジンの 1 例である、2, 6-ジブロモ-4-メチルピリジン [化合物 (VIII、 $T^1=Br$ 、 $T^2=Br$ 、 $R^{1a}m=4-CH_3$)] は、特開平6-40813 号公報に記載されている様に、2-ブロモ-6-ヒドロキシ-4-メチルピリジンの水酸基をハロゲン置換することによって得られる。ハロゲン原子として、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などがあげられる。

2, 6-ジハロゲノ-4- (アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ) ピリジン [化合物 (VIII、 $T^1=$ ハロゲン原子、 $T^2=$ ハロゲン原子、 $R^{1a}m=4-$ (アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ))] は、特開平6-40813 号公報や特開平8-269055 号公報などに記載されている様に、対応する 2, 6-ジハロゲノ-4-ニトロピリジンのニト

ロ基を塩基性条件下で求核置換することによって得られる。また、ジアルキルアミノ化合物、アラルキル（アルキル）アミノ化合物については、上記のアルキルアミノ化合物のアルキル、アラルキル化することによっても得られる。

3、5位置換の化合物は、既存の技術で製造可能な化合物を使用することが出来る。3位と5位に異なる置換基を有する場合は、フェノキシ化の反応の際生成する化合物（VIII）がその混合物になるので、そのまま使用しても、各々を単離して使用してもよい。

また、4-ニトロ基は、比較的簡単に変換出来るので、4-位置換体（特に、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アラルキル（アルキル）アミノ化合物など）の合成に適している。

上記のフェノール類（X）としては、市販品または既存の技術で製造可能な化合物を使用することが出来る。例えば、下記の化合物が例示できる。

フェノールの例：

フェノール

3-クロロフェノール

3-メチルフェノール

3-メトキシフェノール

3-（メチルチオ）フェノール

3-（トリフルオロメチル）フェノール

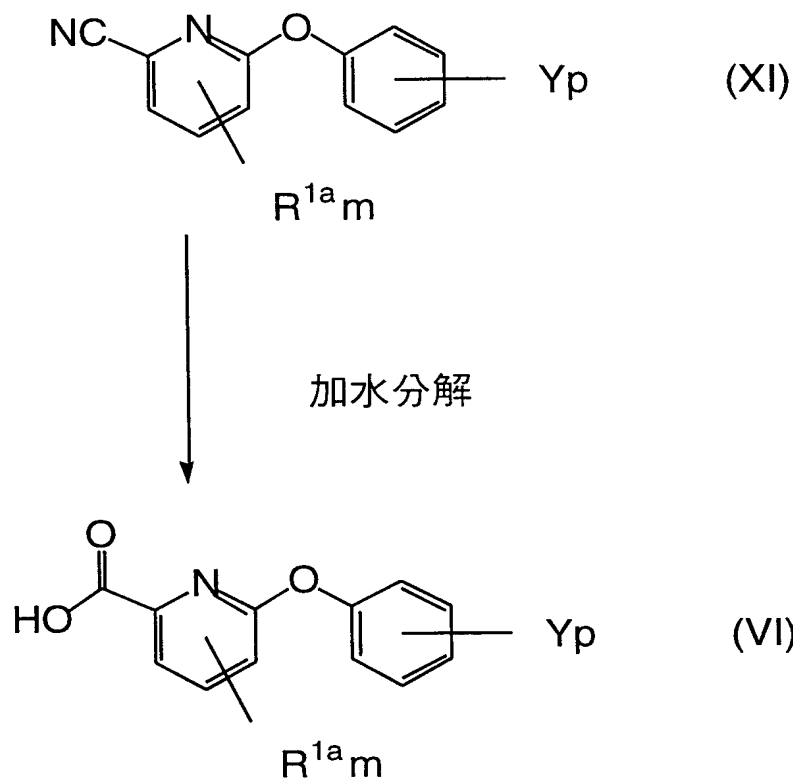
3-（トリフルオロメトキシ）フェノール

3-（ジフルオロメトキシ）フェノール

3-（トリフルオロメチルチオ）フェノール

次に、化合物（VI）の第2の製造方法について説明する。化合物（VI）は、一般式（XI）で表される2-シアノ-6-フェノキシピリ

ジン誘導体（以下化合物（XI）と略称する）を加水分解することにより得られる。この反応式を下記に示す。

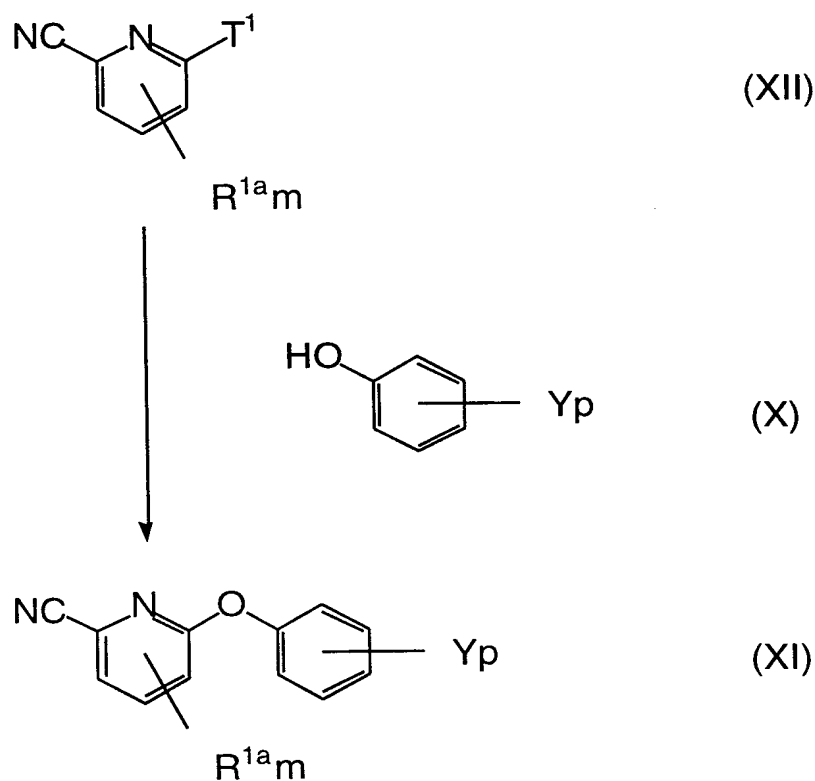


（式中、 R^{1a} 、Y、m、p は前述の通りである。）

上記の加水分解は、酸性および塩基性の何れの条件下でも行うことが出来る。加水分解を酸性条件下で行う場合、触媒としては、通常、塩酸、臭化水素酸、硫酸などの無機酸を使用する。溶媒としては、通常、水その他、酢酸等の有機酸を加えた水を使用する。加水分解を塩基性条件下で行う場合、塩基としては、通常、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩基を使用する。溶媒としては、通常、水その他、アルコール類等を加えた水を使用する。

加水分解温度は、通常 20°C ～ 還流点の範囲、好ましくは 50°C ～ 還流点の範囲である。反応時間は、通常数分～数時間である。

上記の化合物 (XI) は、一般式 (XII) で表される 2-シアノ-6-ハロゲンピリジン誘導体 (以下化合物 (XII) と略称する) を通常、有機溶媒中で塩基性条件下化合物 (X) と反応させることによって得ることが出来る。反応温度は、通常 20 ~ 200 °C、好ましくは 60 ~ 180 °C である。反応時間は、通常数分 ~ 数日である。この反応式を下記に示す。



(式中、T¹、R^{1a}、Y、m、p は前述の通りである。)

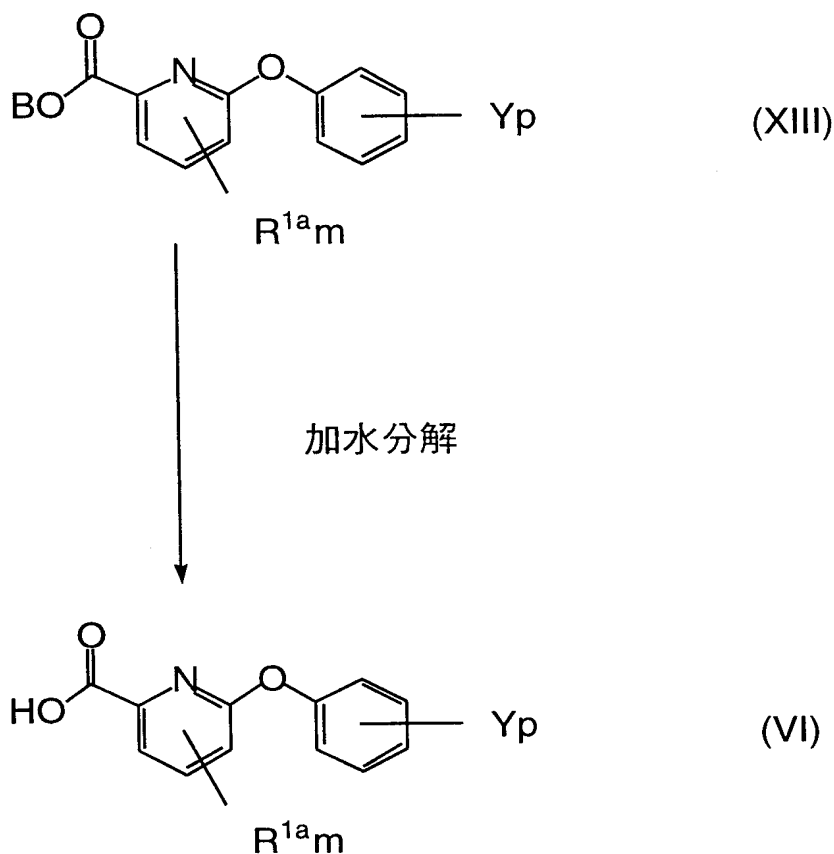
上記の化合物 (XII) は以下の様にして得られる。まず、4 位置換体である 2-シアノ-6-クロロ-4-メチルピリジン [化合物 (XII)、T¹ = Cl、R^{1a}m = 4-CH₃] は、国際公開 WO94/08991 号公報に記載されている様に、2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルピリジンをシアニ化銅で置換することにより得られる。

2-シアノ-4, 6-ジクロロピリジン [化合物 (XII、 $T^1=Cl$ 、 $R^{1a}m=4-Cl$)] は、英国特許第1301724号公報に記載されている様に、2-シアノピリジンの塩素化により得られる。得られた化合物を塩基性条件下で求核置換反応により、2-シアノ-6-クロロ-4-(アルコキシ、ハロアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アルキルチオ)ピリジン [化合物 [XII、 $T^1=Cl$ 、 $R^{1a}m=4-(アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルアミノ、アルキルチオ)$ および4位にアミノ基のついた化合物]] を得ることが出来る。この、アルキルアミノ化合物を、塩基性条件下、ハロゲン化アルキル及びハロゲン化アラルキルと反応させることにより、ジアルキルアミノ化合物やアルキルアラルキルアミノ化合物を得ることが出来る。また、このアミノ化合物より同様にしてアルキルアミノ化合物、ジアルキルアミノ化合物、アラルキルアミノ化合物やアルキルアラルキルアミノ化合物を得ることが出来る。

次に、3位置換体である2-シアノ-3, 6-ジクロロピリジン [化合物 (XII、 $T^1=Cl$ 、 $R^{1a}m=3-Cl$)] は、ソ連特許第1728241号明細書や米国特許第740935号明細書に記載の化合物である。

次に、化合物 (VI) の第3の製造方法について説明する。本化合物 (VI) は、一般式 (XIII) で表される6-フェノキシピコリン酸エステル誘導体 [以下化合物 (XIII) と略称する] を加水分解することにより得られる。これらを反応式を下記に示す。

51



(式中、B は低級アルキル基、 R^{1a} 、Y、m、p は前述の通りである。)

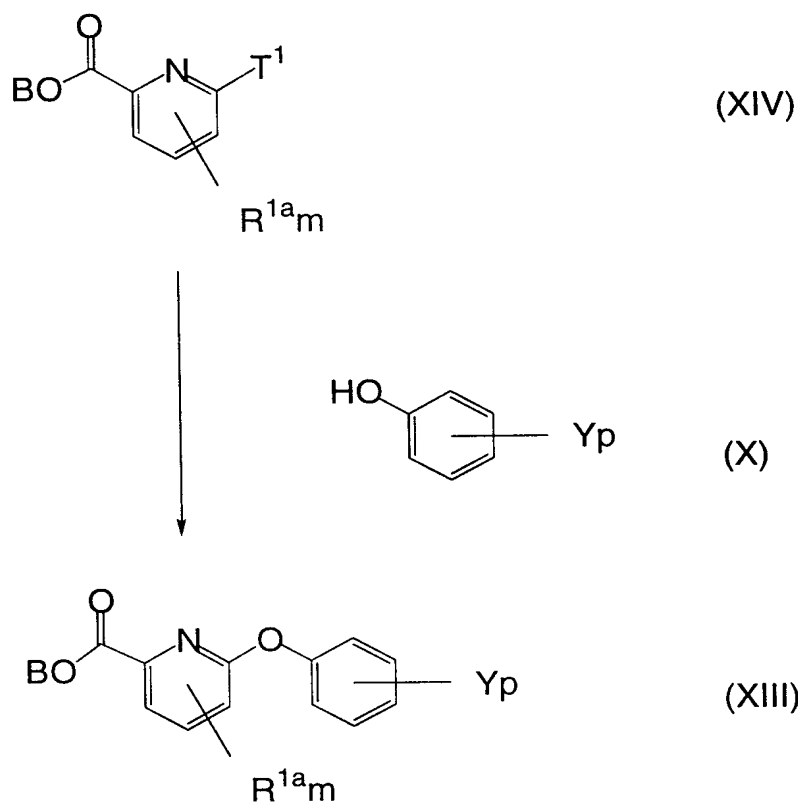
上記の加水分解は、酸性および塩基性の何れの条件下でも行うことが出来る。加水分解を酸性条件下で行う場合、触媒としては、通常、塩酸、臭化水素酸、硫酸などの無機酸を使用する。溶媒としては、通常、水その他、酢酸等の有機酸を加えた水を使用する。加水分解を塩基性条件下で行う場合、塩基としては、通常、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩基を使用する。溶媒としては、通常、水その他、アルコール類などを加えた水を使用する。

加水分解温度は、通常 20°C ～ 還流点の範囲、好ましくは 50°C ～ 還流点の範囲である。反応時間は、通常数分～数時間である。

上記の化合物 (XIII) は、一般式 (XIV) で表される 6-フェノキシ

ピコリン酸エステル誘導体〔以下、化合物 (XIV) と略称する〕を通常、有機溶媒中で塩基性条件下で、化合物 (X) と反応させることによって得ることが出来る。反応温度は、通常 $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 180^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は、通常数分～数日である。

これらを反応式を下記に示す。



(式中、 T^1 、 B 、 R^{1a} 、 Y 、 m 、 p は前述の通りである。)

上記の化合物 (XIV) は以下の様にして得られる。

先ず、4 位置換体の製造について述べる。塩素化物は、J.Org.Chem., 23, 1030 (1958) に記載されている様に、*N*-メチルピリドン酸とチオニルクロリドとを反応させて、4, 6-ジクロロピコリン酸クロリドを合成し、得られた 4, 6-ジクロロピコリン酸クロリドと低級アルカノールとを反応させて、4, 6-ジクロロピコリン酸低級

アルキルエステル〔化合物 (XIV、 $T^1=Cl$ 、 $R^{1a}m=4-Cl$)〕を合成する。

また、4, 6-ジクロロ-2-メチルピリジンを経酸化するすることによって得られる4, 6-ジクロロピコリン酸を、塩化チオニル等のハロゲン化試薬を用いて酸ハロゲン化物を形成し、次いで、低級アルカノールと反応させて、4, 6-ジクロロピコリン酸低級アルキルエステル〔化合物 (XIV、 $T^1=Cl$ 、 $R^{1a}m=4-Cl$)〕を合成する。得られた化合物を、塩基性条件下で求核置換反応処理して、6-クロロ-4-(アルコキシ、ハロアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アルキルチオ)ピコリン酸低級アルキルエステル〔化合物〔XIV、 $T^1=Cl$ 、 $R^{1a}m=4-$ (アルコキシ、ハロアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アルキルチオ)および4位にアミノ基のついた化合物〕〕を得ることが出来る。化合物 (XIV) の $R^{1a}m$ =アルキルアミノ基に対し、塩基性条件下で、ハロゲン化アルキル及びハロゲン化アラキルと反応させることにより、ジアルキルアミノ化合物やアラキル(アルキル)アミノ化合物を得ることが出来る。また、このアミノ化合物より同様にしてアルキルアミノ化合物、ジアルキルアミノ化合物、アラキルアミノ化合物やアルキルアラキルアミノ化合物を得ることが出来る。

次に、3位置換体の製造について述べる。置換2-ピコリンの2-メチル基をハロゲン化して得られる置換2-トリハロメチルピリジンを加水分解して置換ピコリン酸を得る。上記の方法では、ハロゲン化反応を伴うので、 R^1 がハロゲン原子の場合、好ましい手法である。例えば、この方法により得られる3, 6-ジクロロピコリン酸は、米国特許第3317549号明細書に記載されている。これを酸ハロゲン化した後低級アルカノールと反応させれば、化合物 (XIV、 $T^1=Cl$ 、 $R^{1a}m=3-Cl$)を得ることが出来る。

また、5位に $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基が結合している化合物は、6-ハロゲノ-5-ヒドロキシピコリンの5位水酸基を $C_1 \sim C_4$ アルキル化してエーテル結合に変換して、5-アルコキシ-6-ハロゲノ-2-ピコリンとし、2位メチル基をカルボキシル基に酸化して5-アルコキシ-6-ハロゲノピコリン酸を合成することが出来る。6-ブロモ-5-メトキシピコリン酸の例がPharmazie 38(9),591(1983)に記載されている。これを上記のように低級アルキルエステル化すれば、化合物(XIV、 $T^1=Cl$ 、 $R^{1a}m=5-OCH_3$)を得ることが出来る。

酸化反応による置換ピコリン酸の合成において、4位に置換基がある場合には、ピリジン環の2-メチル基を直接カルボキシル基に酸化するよりも、2-ピコリン N-オキシド類から、2-ピリジンメタノールを合成し、上記のヒドロキシメチル基を経由してカルボキシル基に酸化し、置換ピコリン酸を合成するルートが好ましい。例えば、4-メトキシ-6-クロロ-2-ピリジンメタノールのヒドロキシメチル基を酸化して、4-メトキシ-6-クロロピコリン酸を合成することが出来る。これをエステル化して、化合物(XIV、 $T^1=Cl$ 、 $R^{1a}m=4-OCH_3$)を得ることが出来る。

上記の各反応工程に記載した反応温度や反応時間は、何れも、反応操作の必要から、収率に悪影響を及ぼさない範囲で、反応温度が低温側または高温側にずれることや反応時間が長くなることは差し支えない。

本化合物(I)は、除草剤としてそのまま使用することも出来るが、通常、製剤補助剤とともに、粉剤、水和剤、粒剤、乳剤などの種々の形態に製剤化して使用する。この場合、製剤中に1種または2種以上の本化合物(I)が通常0.1~95重量%、好ましくは0.5~90重量%、より好ましくは2~70重量%含有される。

製剤補助剤として使用する担体・希釈剤、界面活性剤を例示すれば、

固体担体としては、通常、タルク、カオリン、ベントナイト、珪藻土、ホワイトカーボン、クレー等が挙げられる。液体希釈剤としては、通常、水、キシレン、トルエン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アルコール等が挙げられる。

界面活性剤は、その効果により使いわけることが良い。乳化剤としては、通常、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。分散剤としては、通常、リグニンスルホン酸塩、ジブチルナフタリンスルホン酸塩などが挙げられる。湿潤剤としては、通常、アルキルスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩などが挙げられる。

上記製剤には、そのまま使用するものと水などの希釈剤で所定濃度に希釈して使用するものがある。希釈して使用する場合、本化合物（I）の濃度は、通常 0.001 ～ 1.0% の範囲である。また、本化合物（I）の使用量は、1ha 当たり、通常 0.001 ～ 10kg、好ましくは 0.01 ～ 5kg である。これらの使用濃度および使用量は、剤型、使用時期、使用方法、使用場所、対象作物などによっても異なるため上記の範囲にこだわることなく増減することは勿論可能である。さらに、本化合物（I）は、他の有効成分、例えば、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤などと組み合わせ使用することも出来る。

発明を実施するための最良の形態

次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, (n-プロピリデン)ヒドラジド(化合物番号I-2)の合成

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(0.5g, 0.0015mol)にプロピオンアルデヒド(0.27g, 0.0015x3.1mol)を加え、更にジエチルエーテル-クロロホルム混合溶液と少量の濃塩酸を加え、約8時間加熱還流した。反応液を濃縮し、シリカゲルカラム(溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 0.41g 収率 73% 固体 m.p. 154-155℃

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3 , δ):

1.00(1.8H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 1.10(1.2H, t, $J=7.3\text{Hz}$),
1.69(1.2H, dq, $J=5.4, 7.3\text{Hz}$), 2.38(0.8H, dq, $J=5.4, 7.3\text{Hz}$),
3.94(1.2H, s), 3.95(1.8H, s), 6.55(0.4H, d, $J=2.4\text{Hz}$),
6.63(0.6H, d, $J=2.4\text{Hz}$), 6.77(0.6H, t, $J=5.4\text{Hz}$),
7.0-7.7(5.4H, complex), 10.00(0.4H, s), 10.21(0.6H, s)

実施例 2

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, (2-クロロエチリデン)ヒドラジド(化合物番号I-7)の合成

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(0.25g, 0.00076mol)にクロロアセトアルデヒド(0.13ml (Ca. 40%水溶液), 0.00076x1.05mol)とエタノール(約5ml)を加え、室温で約4時間攪拌した後、反応液を濃縮した。これをシリカゲルカラム(溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 0.26g 収率 88% 固体 m.p. 102-103℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.86(3H,s),4.16(2H,d,J=6Hz),6.50(1H,d,J=2Hz),
7.0-7.7(6H,complex),10.14(1H,s)

実施例 3

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, (2-シアノエチリデン)ヒドラジド(化合物番号I-15)の合成

3, 3-ジメトキシプロピオニトリル(0.35g,0.0015x 2 mol)を2 N 塩酸水溶液(約10ml)に溶解し、約50~60℃で約1時間攪拌した。ベンゼン(約10ml)と4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(0.50g,0.0015mol)を加え同温度で約1時間攪拌した。反応液を酢酸エチルー水で分配後、有機層を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。これをシリカゲルカラム(溶離液:酢酸エチル/ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 0.51g 収率 88% 固体 m.p.98-100℃

¹H-NMR(60MHz, CDCl₃, δ):

3.39(2H,d,J=4.5H),3.83(3H,s),6.45(1H,d,J=2Hz),
6.9-7.6(6H,complex),9.70(1H,s)

実施例 4

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, (i-プロピリデン)ヒドラジド(化合物番号I-16)の合成

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(0.5g,0.0015mol)にアセトン(10ml,0.0015x91mol)を加え、約1時間室温で攪拌した。反応液を濃縮して目的物を得た。

収量 0.54g 収率 96% 固体 m.p.134-136℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

1.43(3H,s), 2.00(3H,s), 3.86(3H,s), 6.55(1H,d, $J=2\text{Hz}$),
7.0-7.8(5H,complex), 9.92(1H,s)

実施例 5

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, [1-(トリフルオロメチル)-2,2,2-トリフルオロエチリデン]ヒドラジド(化合物番号I-31)の合成

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(0.50g, 0.0015mol)とヘキサフルオロアセトン3水和物(1.00g, 0.0015x3mol)をベンゼン/4N塩酸水溶液(約10ml/5ml)に懸濁し、約60℃で約1時間攪拌した。その後、ベンゼンを加え、水分離器を付し、約8時間還流した。反応液を酢酸エチル-飽和重曹水、で分配後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液にトルエン(約5ml)を加えて約5時間還流した。反応液を酢酸エチル-飽和重曹水、で分配後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。シリカゲルカラム(溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 0.089g 収率 12% 固体 m.p.84-86℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.88(3H,s), 6.61(1H,d, $J=2\text{Hz}$), 6.9-7.6(5H,complex),
11.27(1H,s)

実施例 6

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, (1-フェニルエチリデン)ヒドラジド(化合物番号I-35)の合成

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド (0.30g, 0.00092mol) に アセトフェノン (0.11ml, 0.00092x1.0mol) と p-トルエンスルホン酸 1 水和物 (0.06g, 0.00092x0.34mol) とを加え、更に、ベンゼン (約20ml) を加え、還流液がモレキュラーシーブス 4 A を通過するようにして、約3時間還流した。反応液を酢酸エチル-水で分配し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラム (溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン) で精製して目的物を得た。

収量 0.28g 収率 71% 固体 m.p. 181-182 °C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

1.78 (3H, s), 3.87 (3H, s), 6.54 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.1-8.0 (10H, complex), 10.22 (1H, s)

実施例 7

4-ジチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸、(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピリデン)ヒドラジド (化合物番号 I-40) の合成

4-ジメチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド (0.30g, 0.00088mol) に 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピオンアルデヒド 1 水和物 (0.29g, 0.00088x2.0mol) とベンゼンを加え、更に少量の濃塩酸を添加し、約8時間水分離器を用いて還流脱水を行った。反応液を酢酸エチル-飽和重曹水で分配し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラム (溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン) で精製して目的物を得た。

収量 0.28g 収率 68% 固体 m.p. 108-109 °C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.02(6H,s), 6.12(1H,d, $J=2\text{Hz}$), 6.9-7.6(5H,complex),

8.20(1H,t, $J=7\text{Hz}$), 10.65(1H,s)

実施例 8

4-エチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピリデン)ヒドラジド(化合物番号I-42)の合成

4-エチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(0.30g, 0.00088mol)に2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピオンアルデヒド1水和物(0.29g, 0.00088x2.0mol)とベンゼンを加え、更に少量の濃塩酸を添加し、約8時間水分離器を用いて還流脱水を行った。反応液を酢酸エチル-飽和重曹水で分配し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラム(溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 0.25g 収率 60% 固体 m.p. 101-102 °C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

1.26(3H,t, $J=7\text{Hz}$), 3.18(2H,dq, $J=5, 7\text{Hz}$), 5.00(1H,t, $J=5\text{Hz}$),

6.07(1H,d, $J=2\text{Hz}$), 6.8-7.6(5H,complex), 7.99(1H,t, $J=7\text{Hz}$),

10.67(1H,s)

実施例 9

3-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピリデン)ヒドラジド(化合物番号I-47)の合成

3-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-2-ピコリン酸ヒドラジド(0.4g, 0.0012mol)を酢酸5mlに溶かし、これ

にペンタフルオロプロピオンアルデヒド 1 水和物 (0.199g, 0.0012x1.0mol) を加え 80℃で3時間攪拌した。その後反応液を冷水に注ぎ、酢酸エチル-水で分配して有機層を水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、残留物をシリカゲルカラム (溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン) で精製して目的物を得た。

収量 0.25g 収率 45% 固体 m.p. 130-131℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

7.05 (1H, d, $J=8\text{Hz}$), 7.1-7.6 (4H, complex), 7.78 (1H, d, $J=8\text{Hz}$),

8.40 (1H, t, $J=6\text{Hz}$), 10.0-10.3 (1H, br)

実施例 10

6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, (2, 2, 2-トリクロロエチリデン)ヒドラジド (化合物番号 I-49) の合成
6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド (0.15g, 0.000505mol) にトリクロロアセトアルデヒド (0.22g, 0.000505x3.0mol) とベンゼン (約20ml) を加え、約3時間還流した。反応液を酢酸エチル-飽和重曹水で分配し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラム (溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン) で精製して目的物を得た。

収量 0.080g 収率 37% 固体 m.p. 81-82℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

6.8-7.7 (5H, complex), 7.7-8.1 (2H, complex), 8.60 (1H, s),

10.29 (1H, s)

実施例 11

4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピリデン)ヒドラジド

ド（化合物番号I-51）の合成

4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸、ヒドラジド(0.38g,0.0012mol)を酢酸5mlに溶かし、これにペントフルオロプロピオンアルデヒド水和物(0.40g,0.0012×2mol)を加え80℃で3時間攪拌した。その後反応液を冷水に注ぎ、酢酸エチル-水で分配して有機層を水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、残留物をシリカゲルカラム（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン）で精製して目的物を得た。

収量 0.425g 収率 79% 粘ちょう物

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.40(3H,s),6.9(1H,s),7.0-7.5(5H,complex),

8.2(1H,t,J=6Hz),10.5(1H,brs)

実施例 12

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸、(2-ブチニリデン)ヒドラジド（化合物番号I-53）の合成

2-ブチン-1-アルジェチルアセタール(0.27g,0.000993x2mol)を2N塩酸水溶液（約3ml）とベンゼン5mlを加えて約70℃で約2時間攪拌した。室温まで冷却後、4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(0.325g,0.000993mol)を加えて室温で45分間攪拌した。反応液を酢酸エチル-水で分配後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラム（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン）で精製して目的物を得た。

収量 0.24g 収率 64% 固体 m.p.147-148℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

1.65(3H,d,J=2Hz),3.88(3H,s),6.55(1H,d,J=2Hz),

6.6-6.8(1H,multi.),7.2-7.5(4H,complex),7.65(1H,d,J=2Hz),-
10.9-11.3(1H,br)

実施例 13

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコ
リン酸, (シクロペンチリデン) ヒドラジド (化合物番号I-100) の
合成

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコ
リン酸ヒドラジド (0.40g,0.0012mol) にシクロペンタノン
(1.0g,0.0012x10mol) を加え、ジエチルエーテル (約10ml) を加え、
約1時間室温で攪拌した。反応液を濃縮して目的物を得た。

収量 0.48g 収率 100% 固体 m.p.146-148 °C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

1.3-2.0(6H,complex),2.1-2.8(2H,complex),3.86(3H,s),
6.52(1H,d,J=2Hz),6.9-7.7(5H,complex),9.70(1H,s)

上記実施例 1 ~ 13 及びこれらに準じた操作で、合成した化合物の性
状およびNMRデータを表 8 ~ 15 に示す。

表中、化合物 (I-2)、(I-14)、(I-29)、(I-41) は250MHz
で測定し、その他の化合物は60MHz で測定した。

表 8

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
I-2	固体 m.p.154-155 °C	1.00(1.8H,t,J=7.3Hz), 1.10(1.2H,t,J=7.3Hz), 1.69(1.2H,dq,J=5.4,7.3Hz), 2.38(0.8H,dq,J=5.4,7.3Hz), 3.94(1.2H,s), 3.95(1.8H,s), 6.55(0.4H,d,J=2.4Hz), 6.63(0.6H,d,J=2.4Hz), 6.77(0.6H,t,J=5.4Hz), 7.0-7.7(5.4H,complex), 10.00(0.4H,s), 10.21(0.6H,s).
I-5	固体 m.p.147-148 °C	3.89(3H,s), 6.58(1H,d,J=2Hz), 6.9-7.7(5H,complex), 8.29(1H,q,J=4Hz), 10.47(1H,s).
I-6	固体 m.p.107-108 °C	3.87(3H,s), 6.54(1H,d,J=2Hz), 6.9-7.7(5H,complex), 8.30(1H,t,J=6Hz), 10.52(1H,s).
I-7	固体 m.p.102-103 °C	3.86(3H,s), 4.16(2H,d,J=6Hz), 6.50(1H,d,J=2Hz), 7.0-7.7(6H,complex), 10.14(1H,s).

表 9

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
I-14	固体 m.p.125-127℃	0.2-1.0(4H,complex),1.19(3H,s), 1.7-2.0(1H,mult.),3.95(3H,s), 6.60(1H,d,J=2.0Hz),7.2-7.8(5H,co mplex), 9.99(1H,s).
I-15	固体 m.p.98-100℃	3.39(2H,d,J=4.5Hz),3.83(3H,s), 6.45(1H,d,J=2Hz),6.9-7.6(6H,com plex), 10.24(1H,s).
I-16	固体 m.p.134-136℃	1.43(3H,s),2.00(3H,s),3.86(3H,s), 6.55(1H,d,J=2Hz),7.0-7.8(5H,com plex), 9.92(1H,s).
I-17	固体 m.p.90-91℃	3.86(3H,s),6.52(1H,d,J=2Hz), 6.5-7.6(4H,complex),7.46(1H,d,J =2Hz), 8.31(1H,t,J=6Hz),10.57(1H,s).
I-18	固体 m.p.94-96℃	3.86(3H,s),6.53(1H,d,J=2Hz), 6.9-7.6(5H,complex),8.24(1H,t,J= 7Hz), 10.49(1H,s).

表 1 0

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
I-20	固体 m.p. 113-114 °C	2.35(3H,s), 3.82(3H,s), 6.44(1H,d,J=2Hz), 6.6-7.8(4H,complex), 7.44(1H,d,J=2Hz), 8.36(1H,t,J=6Hz), 10.73(1H,s).
I-22	固体 m.p. 116-117 °C	3.83(3H,s), 6.43(1H,d,J=2Hz), 6.6-7.4(4H,complex), 7.40(1H,d,J=2Hz), 8.33(1H,t,J=7Hz), 10.58(1H,s).
I-27	固体 m.p. 112-113 °C	1.47(3H,s), 3.23(3H,s), 3.88(3H,s), 3.99(2H,s), 6.57(1H,d,J=2Hz), 7.2-7.7(5H,complex), 10.05(1H,s).
I-29	固体 m.p. 120-121 °C	1.7-2.2(1.2H,complex), 2.11(2.1H,s), 2.3-2.8(2.8H,complex), 2.69(0.9H,s), 3.93(2.1H,s), 3.95(0.9H,s), 6.55(0.7H,d,J=2.0Hz), 6.63(0.3H,d,J=2.4Hz), 6.89(0.3H,t,J=5.1Hz), 7.0-7.7(5.7H,complex), 10.08(0.7H,s), 10.23(0.3H,s).
I-30	固体 m.p. 133-134 °C	1.54(3H,s), 3.89(3H,s), 6.60(1H,d,J=2Hz), 7.2-7.6(5H,complex), 10.18(1H,s).

表 1 1

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
I-31	固体 m.p.84-86℃	3.88(3H,s),6.61(1H,d,J=2Hz), 6.9-7.6(5H,complex),11.27(1H,s).
I-33	固体 m.p.153-154℃	3.88(3H,s),6.52(1H,d,J=2Hz), 6.5-7.1(2H,complex),7.1-7.6(5H,c omplex), 7.8-8.3(2H,complex),10.32(1H,s).
I-35	固体 m.p.181-182℃	1.78(3H,s),3.87(3H,s),6.54(1H,d,J =2Hz), 7.1-8.0(10H,complex),10.22(1H,s).
I-37	固体 m.p.128-129℃	1.85(3H,d,J=5Hz),3.85(3H,s), 5.8-6.4(2H,complex),6.49(1H,d,J= 2Hz), 7.1-7.6(6H,complex),9.94(1H,s).
I-39	固体 m.p.111-112℃	2.50(3H,s),6.82(1H,d,J=2Hz), 6.9-7.6(4H,complex),7.68(1H,d,J= 2Hz), 8.26(1H,t,J=7Hz),10.44(1H,s).
I-40	固体 m.p.108-109℃	3.02(6H,s),6.12(1H,d,J=2Hz), 6.9-7.6(5H,complex),8.20(1H,t,J= 7Hz), 10.65(1H,s).

表 1 2

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
I-41	固体 m.p.133-135 °C	2.94(3H,d,J=5.4Hz),4.5-4.9(1H,m), 6.17(1H,d,J=2Hz),7.0-7.7(5H,complex), 8.24(1H,t,J=6.8Hz),10.64(1H,s).
I-42	固体 m.p.101-102 °C	1.26(3H,t,J=7Hz),3.18(2H,dq,J=5,7Hz), 5.00(1H,t,J=5Hz),6.07(1H,d,J=2Hz), 6.8-7.6(5H,complex),7.99(1H,t,J=7Hz), 10.67(1H,s).
I-45	固体 m.p.83-85 °C	1.21(3H,t,J=7Hz),3.49(2H,q,J=7Hz), 4.51(2H,s),6.14(1H,d,J=2Hz), 6.8-7.7(10H,complex),8.23(1H,t,J=7Hz), 10.69(1H,s).
I-47	固体 m.p.130-131 °C	7.05(1H,d,J=8Hz),7.1-7.6(4H,complex), 7.78(1H,d,J=8Hz),8.40(1H,t,J=6Hz), 10.0-10.3(1H,br).
I-48	固体 m.p.95-96 °C	6.8-7.6(5H,complex),7.6-8.0(2H,complex), 8.27(1H,t,J=7Hz),10.47(1H,s).

表 1 3

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
I-49	固体 m.p.81-82 °C	6.8-7.7(5H,complex),7.7-8.1(2H,c omplex), 8.60(1H,s),10.29(1H,s).
I-50	固体 m.p.113-114 °C	3.88(3H,s),6.56(1H,d,J=2Hz), 6.9-7.7(5H,complex),8.33(1H,t,J= 5Hz), 10.39(1H,s).
I-51	粘ちょう物	2.40(3H,s),6.9(1H,s),7.0-7.5(5H,c omlpex), 8.2(1H,t,J=6Hz),10.5(1H,brs).
I-52	固体 m.p.121-123 °C	6.8-7.1(7H,comlpex),11.06(1H,s).
I-53	固体 m.p.147-148 °C	1.65(3H,d,J=2Hz),3.88(3H,s), 6.55(1H,d,J=2Hz),6.6-6.8(1H,m), 7.2-7.5(4H,complex),7.65(1H,d,J= 2Hz), 10.9-11.3(1H,br).
I-54	固体 m.p.86-88 °C	3.87(3H,s),6.53(1H,d,J=2Hz), 6.9-7.8(5H,complex),8.29(1H,t,J= 7Hz), 10.57(1H,s).

表 1 4

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
I-100	固体 m.p. 146-148 ℃	1.3-2.0(6H, complex), 2.1-2.8(2H, complex), 3.86(3H, s), 6.52(1H, d, J=2Hz), 6.9-7.7(5H, complex), 9.70(1H, s).
I-101	固体 m.p. 149-151 ℃	1.3-2.0(6H, complex), 2.0-2.7(2H, complex), 2.51(3H, s), 6.86(1H, d, J=2Hz), 7.0-7.7(4H, complex), 7.75(1H, d, J=2Hz), 9.64(1H, s).
I-102	固体 m.p. 154-155 ℃	1.4-2.0(6H, complex), 2.1-2.8(2H, complex), 6.9-7.66(5H, complex), 7.66-8.1(2H, complex), 9.65(1H, s).
I-104	固体 m.p. 146-147 ℃	1.87(2H, t, J=6Hz), 2.50(2H, t, J=6Hz), 3.3-4.1(4H, complex), 3.89(3H, s) 6.57(1H, d, J=2Hz), 7.1-7.7(5H, complex), 10.13(1H, s).
I-105	固体 m.p. 135-136 ℃	1.8-2.3(2H, complex), 2.3-3.0(6H, complex), 3.87(3H, s), 6.54(1H, d, J=2Hz), 7.0-7.7(5H, complex), 10.08(1H, s).

表 1 5

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
I-106	固体 m.p.175-176 °C	1.87(2H,t,J=6Hz),2.0-2.7(6H,complex), 2.51(3H,s),3.90(3H,s) 6.58(1H,d,J=2Hz),7.0-7.7(5H,complex), 10.09(1H,s).

上記で使用される化合物 (II) は以下の様にして製造される。

参考製造例 1

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド (化合物番号II-1) の合成

(1) <中間体、4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, N', N'-ジベンジルヒドラジド (化合物番号V-1) の合成>

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸(5.0g,0.016mol) に塩化チオニル(3.75g,0.016x2.0mol)とベンゼン (約50ml) を加え、更に少量のジメチルホルムアミド添加した後、約1時間還流した。反応液を濃縮後ジクロロメタン (約150ml) に溶解し、N,N'-ジベンジルヒドラジン (5.13g,0.016x1.5mol) を加え、更にトリエチルアミン (3.9g,0.016x2.4mol) を加えた。約1時間室温で攪拌後、反応液を酢酸エチル-飽和重曹水で分配した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られ

た濃縮液をシリカゲルカラム（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン）で精製して目的物を得た。

収量 7.38g 収率 91% 固体 m.p.91-94℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.73(3H,s), 3.92(4H,s), 6.35(1H,d, $J=2\text{Hz}$),

6.7-7.6(15H, complex), 8.00(1H,s).

(2) <4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド（化合物番号II-1）の合成>

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, N' , N' -ジベンジルヒドラジド(7.38g, 0.0145mol) を酢酸エチル（約50ml）-メタノール（約50ml）混合溶媒に加え、水素雰囲気下10%パラジウム／炭素（1.0g, $0.0145 \times 0.065\text{mol}$ ）を加え約50~60℃で約5時間攪拌した。反応液を濾過、濃縮して目的物を得た。

収量 4.10g 収率 86% 固体 m.p.147-148℃

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3 , δ):

3.5-4.2(2H, br), 3.93(3H,s), 6.49(1H,d, $J=2.0\text{Hz}$),

7.0-7.7(5H, complex), 8.32(1H,s).

参考製造例 2

4-メチルメルカプト-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド（化合物番号II-2）の合成

4-メチルメルカプト-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸 (0.65g, 0.0020mol) に塩化チオニル (0.47g, $0.0020 \times 2.0\text{mol}$) とベンゼン（約10ml）を加え、更に少量のジメチルホルムアミド添加した後、約1時間還流した。反応液を濃縮後1, 4-ジオキサン（約10ml）に溶解し、ヒドラジン1水和物 (2.0g, $0.0020 \times 20\text{mol}$) に1, 4-ジオキサン（約10ml）を加えた溶液

を添加した。約1時間室温で攪拌した後、反応液を酢酸エチル-飽和重曹水で分配した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。ジエチルエーテルを加えて、不溶分を濾別した後、濾液を濃縮した。残渣をシリカゲルカラム（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン）で精製して目的物を得た。

収量 0.17g 収率 25% 固体 m.p.149-151℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.49(3H,s), 3.87(2H,br), 6.79(1H,d, $J=2\text{Hz}$),
7.0-7.6(4H,complex), 7.63(1H,d, $J=2\text{Hz}$), 8.31(1H,br).

参考製造例 3

4-ジメチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド（化合物番号II-3）の合成

(1) <中間体、4-ジメチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, N' , N' -ジベンジルヒドラジド（化合物番号V-3）の合成>

4-ジメチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸 (0.64g, 0.0020mol) に塩化チオニル (0.50g, 0.0020x2.1mol) とベンゼン（約10ml）を加え、更に少量のジメチルホルムアミド添加後約30分間還流した。反応液を濃縮後ジクロロメタン（約30ml）に溶解し、 N , N -ジベンジルヒドラジン (0.66g, 0.0020x1.6mol) を加え、更にトリエチルアミン (0.53g, 0.0020x2.6mol) を加えた。約1時間室温で攪拌後、反応液を酢酸エチル-飽和重曹水で分配した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラム（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン）で精製して目的物を得た。

収量 0.92g 収率 90% 固体 m.p.68-70℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.90(6H,s), 3.93(4H,s), 5.78(1H,d, $J=2\text{Hz}$), 6.8-7.6(15H, complex), 8.16(1H,s).

(2) <4-ジメチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(化合物番号II-3)の合成>

4-ジメチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, N' , N' -ジベンジルヒドラジド(0.80g, 0.00154mol)にメタノール(約10ml)を加え、水素雰囲気下(約0.5kg/cm²) 10%パラジウム/炭素(0.2g, 0.00154x0.12mol)を加え約50~60℃で約3時間攪拌した。反応液を濾過、濃縮して目的物を得た。

収量 0.51g 収率 98% 固体 m.p.58-62℃

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3 , δ):

3.01(6H,s), 5.0-8.0(3H, br), 5.80(1H, brs), 6.9-8.8(5H, complex).

参考製造例4

4-エチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(化合物番号II-6)の合成

(1) <中間体、4-エチル(フェニルメチル)アミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, N' , N' -ジベンジルヒドラジド(化合物番号V-4)の合成>

4-エチル(フェニルメチル)アミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸(0.80g, 0.0019mol)に塩化チオニル(0.46g, 0.0019x2.0mol)とベンゼン(約15ml)を加え、更に少量のジメチルホルムアミド添加後約1時間還流した。反応液を濃縮後ジクロロメタン(約30ml)に溶解し、 N , N -ジベンジルヒドラジン(0.61g, 0.0019x1.5mol)を加え、更にトリエチルアミン(0.49g, 0.0019x2.5mol)を加えた。約1時間室温で攪拌後、反応液を

酢酸エチル-飽和重曹水で分配した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラムを使用して、原料のN, N-ジベンジルヒドラジンと、化合物(V-4)とを含む混合物を得た。この混合物を、ジクロロメタンに溶解し、メタンスルホンクロリド(0.44g, 0.0019x2.0mol) とトリエチルアミン(0.49g, 0.0019x2.5mol) を加えた。約1時間室温で攪拌後、反応液を酢酸エチル-飽和重曹水で分配した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラム(溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン)で精製して、4-エチル(フェニルメチル)アミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, N', N'-ジベンジルヒドラジド(化合物番号V-4)を得た。

収量 0.98g 収率 84% 固体 m.p.104-109 °C

¹H-NMR(60MHz, CDCl₃, δ):

1.13(3H, t, J=7Hz), 3.39(2H, q, J=7Hz), 3.94(4H, s), 4.41(2H, s),
6.00(1H, d, J=2Hz), 6.8-7.6(20H, complex), 8.20(1H, s).

(2) < 4-エチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(化合物番号II-6)の合成>

4-エチル(フェニルメチル)アミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸, N', N'-ジベンジルヒドラジド(0.90g, 0.00148mol)にメタノール(約10ml)を加え、水素雰囲気下(約0.5kg/cm²) 10%パラジウム/炭素(0.5g, 0.00147x0.32mol)を加え約50~60°Cで約5時間攪拌した。反応液を濾過、濃縮して、4-エチルアミノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジドを得た。

収量 0.48g 収率 96% 固体 m.p.103-109 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3 , δ):

0.5-1.5(3H,br), 2.3-3.3(2H,br), 4.9-5.8(1H,br),

6.5-7.8(5H,complex), 7.5-10.5(3H,br), エチルアミノ基1H不明確.

参考製造例 5

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド (化合物番号II-7) の合成

(1) <中間体、4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]ピコリン酸, メチルエステル (化合物番号IV-b-2) の合成>

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]ピコリン酸(0.8g, 0.0024mol) に塩化チオニル(0.58g, 0.0024x2.0mol) とベンゼン (約10ml) を加え、更に少量のジメチルホルムアミド添加後約1時間還流した。反応液を濃縮後ジクロロメタンに溶解し、トリエチルアミン(0.52g, 0.0024x2mol) を加えたメタノール溶液 (約10ml) に添加した。約1時間室温で攪拌後、反応液を濃縮し、酢酸エチルに転溶して酢酸エチル-飽和重曹水で分配した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラム (溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン) で精製して目的物を得た。

収量 0.84g 収率 100% 固体 m.p. 63-64°C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.77(3H,s), 3.81(3H,s), 6.38(1H,d, J=2Hz),

6.7-7.6(4H,complex), 7.33(1H,d, J=2Hz).

(2) <4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド (化合物番号II-7) の合成>

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]ピ

コリン酸, メチルエステル (0.74g, 0.00216mol) をメタノール- (約 10ml) に溶解し、ヒドラジン 1 水和物 (1.08g, 0.00216x10mol) を加え約 3 時間還流した。反応液を濃縮後、酢酸エチルに転溶して酢酸エチル-飽和重曹水で分配した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して目的物を得た。

収量 0.63g 収率 85% 固体 m.p. 128-130 °C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.83(3H, s), 3.92(2H, brs), 6.45(1H, d, $J=2\text{Hz}$),

6.7-7.6(4H, complex), 7.42(1H, d, $J=2\text{Hz}$), 8.40(1H, brs).

参考製造例 6

4-メトキシ-6-[3-クロロフェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド
(化合物番号II-10) の合成

(1) <中間体、4-メトキシ-6-[3-クロロフェノキシ]ピコリン酸, メチルエステル (化合物番号IV-b-5) の合成>

4-メトキシ-6-[3-クロロフェノキシ]ピコリン酸 (1.0g, 0.00358mol) に塩化チオニル (0.85g, 0.00358x2.0mol) とベンゼン (約10ml) を加え、更に少量のジメチルホルムアミド添加後約 1 時間還流した。反応液を濃縮後ジクロロメタンに溶解し、トリエチルアミン (0.54g, 0.0358x1.5mol) を加えたメタノール溶液 (約10ml) に添加した。約 1 時間室温で攪拌後、反応液を濃縮し、酢酸エチルに転溶して酢酸エチル-飽和重曹水で分配した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルカラム (溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン) で精製して目的物を得た。

収量 0.88g 収率 84% 固体 m.p. 100-102 °C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.77(3H, s), 3.83(3H, s), 6.45(1H, d, $J=2\text{Hz}$),

6.7-7.4(4H,complex),7.33(1H,d,J=2Hz).

(2) <4-メトキシ-6-[3-クロロフェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(化合物番号II-10)の合成>

4-メトキシ-6-[3-クロロフェノキシ]ピコリン酸,メチルエステル(0.77g,0.00262mol)をメタノール(約10ml)に溶解し、ヒドラジン1水和物(1.31g,0.00262x10mol)を加え約1.5時間還流した。反応液を濃縮後、酢酸エチルに転溶して酢酸エチル-飽和重曹水で分配した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して目的物を得た。

収量 0.77g 収率 100% 固体 m.p.135-136℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.83(5H,s),6.42(1H,d,J=2Hz),

6.7-7.5(4H,complex),7.41(1H,d,J=2Hz),8.44(1H,brs).

参考製造例 7

3-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(化合物番号II-11)の合成

(1) <3-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸メチルエステル(化合物番号IV-b-6)の合成>

3-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-2-ピコリン酸(1.53g,0.0048mol)を触媒量のDMFを含むベンゼン20mlに懸濁し、これに塩化チオニル(2.86g,0.0048x5mol)を加え1時間還流した。その後ベンゼンと過剰の塩化チオニルを完全に留去した。そして残留物をトリエチルアミン(0.53g,0.0048x1.1mol)を含む乾燥メタノール(約30ml)に加え、1.5時間室温で攪拌した。反応液を留去し、残留物を酢酸エチル-水で分配し、有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、得られた濃縮液をシリカゲルカラム

(溶離液：酢酸エチル／ヘキサン) で精製して目的物を得た。

収量 0.73g 収率 46% 粘ちょう物

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.78(3H,s), 6.88(1H,d,J=8Hz), 7.1-7.5(4H,complex),

7.67(1H,d,J=8Hz).

(2) <3-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド (化合物番号II-11) の合成>

3-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-2-ピコリン酸メチルエステル(0.72g,0.00217mol)をメタノール10mlに溶かし、これにヒドラジン1水和物(1.087g,0.00217×10mol)を加え約3時間還流した。そして反応液を濃縮し、残留物を酢酸エチル-飽和重曹水で分配し、有機層を水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、シリカゲルカラム(溶離液：酢酸エチル／ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 0.67g 収率 93% 固体 m.p.102-104℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.6-4.1(2H,br), 6.93(1H,d,J=8Hz), 7.1-7.6(4H,complex)

, 7.68(1H,d,J=8Hz), 8.0~8.4(1H,br).

参考製造例 8

4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド (化合物番号II-12) の合成

(1) <4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸メチルエステル (化合物番号IV-b-7) の合成>

4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸(0.525g,0.00177mol)を触媒量のDMFを含むベンゼン6mlに懸濁し、これに塩化チオニル(1.05g,0.000177×5mol)を加え1時間還

流した。その後ベンゼンと過剰の塩化チオニルを完全に留去した。そして残留物をトリエチルアミン(0.196g, $0.00177 \times 1.1 \text{mol}$)を含むメタノール10mlに加え、1.5時間室温で攪拌した。反応液を留去し、残留物を酢酸エチル-水で分配した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、シリカゲルカラム(溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 0.507g 収率 92% 固体

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.35(3H,s), 3.8(3H,s), 6.78(1H,s),

7.1-7.5(4H,complex), 7.62(1H,s).

(2) <4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸ヒドラジド(化合物番号II-12)の合成>

4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸メチルエステル(0.507g, 0.00163mol)をメタノール10mlに溶かし、これにヒドラジン1水和物(0.816g, $0.00163 \times 10 \text{mol}$)を加え約3時間還流した。得られた反応液を濃縮し、残留物を酢酸エチル-飽和重曹水で分配し有機層を水洗した後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後、残留物をシリカゲルカラム(溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 0.38g 収率 75% 固体 m.p.143-144°C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.40(3H,s), 3.6-3.9(2H,br), 6.83(1H,s),

7.0-7.5(4H,complex), 7.66(1H,s), 8.0-8.4(1H,br)

上記参考製造例1~8及びこれらに準じた操作で、下記、表16、表20、表22の化合物を合成した。これらの化合物の性状およびNMRデータを表17~19、表21、表23に示した。

表 1 2 中、化合物 (II-1)、(II-3)、(II-4)、(II-5)、(II-6)、
(II-13) は 250MHz、他の化合物は 60MHz で測定した。

表 1 6

化合物番号	置換基	
	R ¹	Y
II-1	4-OCH ₃	3-CF ₃
II-2	4-SCH ₃	3-CF ₃
II-3	4-N(CH ₃) ₂	3-CF ₃
II-4	4-NCH ₂ CH ₃ (CH ₂ Ph)	3-CF ₃
II-5	—	3-CF ₃
II-6	4-NHCH ₂ CH ₃	3-CF ₃
II-7	4-OCH ₃	3-OCF ₃
II-8	4-OCH ₃	3-SCF ₃
II-9	4-OCH ₃	3-CH ₃
II-10	4-OCH ₃	3-Cl
II-11	3-Cl	3-CF ₃
II-12	4-CH ₃	3-CF ₃
II-13	4-NHCH ₃	3-CF ₃

表 1 7

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
II-1	固体 m.p. 147-148 °C	3.5-4.2(2H, br), 3.93(3H, s), 6.49(1H, d, J=2.0Hz), 7.0-7.7(5 H, complex), 8.32(1H, s).
II-2	固体 m.p. 149-151 °C	2.49(3H, s), 3.87(2H, br), 6.79(1 H, d, J=2Hz)、 7.0-7.6(4H, complex), 7.63(1H , d, J=2Hz), 8.31(1H, br).
II-3	固体 m.p. 58-62 °C	3.01(6H, s), 5.0-8.0(3H, br), 5.8 0(1H, brs)、 6.9-8.8(5H, complex).
II-4	固体 m.p. 100-104 °C	1.25(3H, t, J=7.0Hz), 3.55(2H, q , J=7.0Hz), 2.5-4.5(2H, br), 4.60(2H, s), 6.16(1H, d, J=2.4Hz), 6.9-7.5(1 0H, complex), 8.40(1H, s).
II-5	粘ちょう物	4.0-6.8(3H, br), 6.7-8.0(7H, co mplex)

表 1 8

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
II-6	固体 m.p.103-109℃	0.5-1.5(3H,br),2.3-3.3(2H,br), 4.9-5.8(1H,br),6.5-7.8(5H,com plex), 7.5-10.5(3H,br),エチル アミノ 基 1H不明確。
II-7	固体 m.p.128-130℃	3.83(3H,s),3.92(2H,brs), 6.45(1H,d,J=2Hz),6.5-7.6(4H,c omplex), 7.42(1H,d,J=2Hz),8.40(1H,s).
II-8	固体 m.p.142-143℃	3.85(5H,s),6.46(1H,d,J=2Hz), 6.6-7.7(5H,complex),8.40(1H,s).
II-9	固体 m.p.114-115℃	2.30(3H,s),3.77(3H,s),3.88(2H, brs), 6.33(1H,d,J=2Hz),6.6-7.3(4H,c omplex), 7.33(1H,d,J=2Hz),8.72(1H,s).
II-10	固体 m.p.135-136℃	3.83(5H,s),6.42(1H,d,J=2Hz), 6.7-7.5(4H,complex), 7.41(1H,d,J=2Hz),8.44(1H,s).

表 1 9

化合物 番号	性状	NMR CDCl ₃ , δ
II-11	固体 m.p.102-104 °C	3.6-4.1(2H,br),6.93(1H,d,J=8Hz), 7.1-7.6(4H,complex), 7.68(1H,d,J=8Hz),8.0-8.4(1H,br).
II-12	固体 m.p.102-104 °C	2.40(3H,s),3.6-3.9(2H,br),6.83 (1H,s), 7.0-7.5(4H,complex), 7.66(1H,s),8.0-8.4(1H,br).
II-13	粘ちょう物	1.8-3.0(3H,br),4.8-5.8(1H,br), 6.2-7.8(5H,complex),7.2-10.0(3H,br), メチルアミノ基 1 H 不明確。

表 2 0

化合物番号	置換基	
	R ^{1 a}	Y
IV-b-1	4-OCH ₃	3-CF ₃
IV-b-2	4-OCH ₃	3-OCF ₃
IV-b-3	4-OCH ₃	3-SCF ₃
IV-b-4	4-OCH ₃	3-CH ₃
IV-b-5	4-OCH ₃	3-Cl
IV-b-6	3-Cl	3-CF ₃
IV-b-7	4-CH ₃	3-CF ₃
IV-b-8	—	3-CF ₃

表 2 1

化合物 番号	性状	NMR 60MHz, CDCl ₃ , δ
IV-b-1	固体 m.p. 78-79 °C	3.81 (6H, s), 6.40 (1H, d, J=2Hz), 7.1-7.5 (5H, complex).
IV-b-2	固体 m.p. 63-64 °C	3.77 (3H, s), 3.81 (3H, s), 6.38 (1H, d, J=2Hz), 6.7-7.6 (4H, complex), 6.33 (1H, d, J=2Hz).
IV-b-3	固体 m.p. 76-77 °C	3.78 (3H, s), 3.81 (3H, s), 6.40 (1H, d, J=2Hz), 7.1-7.6 (5H, complex).
IV-b-4	油状物	2.29 (3H, s), 3.74 (3H, s), 3.83 (3H, s), 6.26 (1H, d, J=2Hz), 6.6-7.4 (4H, complex), 7.31 (1H, d, J=2Hz).
IV-b-5	固体 m.p. 100-102 °C	3.77 (3H, s), 3.83 (3H, s), 6.45 (1H, d, J=2Hz), 6.7-7.4 (4H, complex), 7.33 (1H, d, J=2Hz).
IV-b-6	粘ちょう物	3.78 (3H, s), 6.88 (1H, d, J=8Hz), 7.1-7.5 (4H, complex), 7.67 (1H, d, J=8Hz).
IV-b-7	固体	2.35 (3H, s), 3.8 (3H, s), 6.78 (1H, s), 7.1-7.5 (4H, complex), 7.62 (1H, s).
IV-b-8	油状物	3.81 (3H, s), 6.8-8.1 (7H, complex).

表 2 2

化合物 番号	置換基	
	R ^{1 a}	Y
V-1	4-OCH ₃	3-CF ₃
V-2	4-SCH ₃	3-CF ₃
V-3	4-N(CH ₃) ₂	3-CF ₃
V-4	4-NCH ₂ CH ₃ (CH ₂ Ph)	3-CF ₃
V-5	—	3-CF ₃
V-6	4-NCH ₃ (CH ₂ Ph)	3-CF ₃

表 2 3

化合物 番号	性状	NMR 60MHz, CDCl ₃ , δ
V-1	固体 m.p. 91-94 °C	3.73(3H, s), 3.92(4H, s), 6.35(1H, d, J=2Hz), 6.7-7.6(15H, complex), 8.00(1H, s).
V-2	油状物	2.42(3H, s), 3.94(4H, s), 6.71(1H, d, J=2Hz), 6.8-7.6(14H, complex), 6.71(1H, d, J=2Hz), 8.00(1H, s).
V-3	固体 m.p. 68-70 °C	2.90(6H, s), 3.93(4H, s), 5.98(1H, d, J=2Hz)、 6.8-7.6(15H, complex), 8.16(1H, s).
V-4	固体 m.p. 59-61 °C	1.13(3H, t, J=7Hz), 3.39(2H, q, J=7 Hz), 3.94(4H, s), 4.41(2H, s), 6.00(1H, d, J=2Hz)、 6.8-7.6(20H, complex), 8.20(1H, s).
V-5	油状物	3.95(4H, s), 6.7-7.6(15H, complex), 7.6-7.9(2H, complex), 7.99(1H, s).
V-6	油状物	3.02(3H, s), 3.94(4H, s), 4.51(2H, s), 6.06(1H, d, J=2Hz), 6.8-7.7(20H, complex), 8.19(1H, s).

上記で使用される化合物 (VI) は以下の様にして製造される。

参考製造例 9

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸 (化合物番号VI-1) の合成

(1) <中間体、2-ブロモ-4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジンの合成>

3-(トリフルオロメチル)フェノール(3.34g,0.0187x1.1mol) をジメチルホルムアミド (約30ml) に溶解し、更に、水素化ナトリウム [0.78g(Ca.60% in mineral oil),0.0187x1.0mol] を加えた後、2,6-ジブロモ-4-メトキシピリジン(5.00g,0.0187mol) を加えた。約2時間約120℃で攪拌した後、室温まで放冷した。反応液をヘキサン-飽和重曹水で分配した後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濃縮後、シリカゲルカラム (溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン) で精製し、ヘキサンより再結晶して目的物を得た。

収量 3.23g 収率 50% 固体 m.p.57-60℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.75(3H,s),6.26(1H,d,J=2Hz),6.75(1H,d,J=2Hz)、

7.0-7.6(4H,complex).

(2) <4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸 (化合物番号VI-1) の合成>

2-ブロモ-4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジン(3.00g,0.0086mol) を約30mlのジエチルエーテルに懸濁し、アルゴン雰囲気下、ドライアイス-アセトンバスで冷却しながら、n-ブチルリチウム [5.9ml(Ca.1.6Mヘキサン溶液),0.0086x1.1mol] を加え、約10分間攪拌した。反応容器内を炭酸ガスで置換した後、バスを除き、室温下で約1時間攪拌した。反応液に1N

塩酸水溶液約10mlを加えた後、反応液を酢酸エチル-水で分配した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮し、シリカゲルカラム（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン）で精製して目的物を得た。

収量 0.82g 収率 30% 固体 m.p.85-88 °C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.84(3H,s), 6.55(1H,d, $J=2\text{Hz}$), 7.0-7.6(5H,complex), 9.61(1H,s).

参考製造例 10

4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸（化合物番号VI-1）の合成

(1) <中間体、2-クロロ-4-ニトロピリジン N-オキシドの合成>

2-クロロピリジン N-オキシド塩酸塩(17.0g, 0.102mol)に硫酸(64.0g, 0.102x6.4mol)、発煙硝酸[36.0g(Ca.94%), 0.102x5.3mol]を加え、90~100 °Cで2.5時間攪拌した。反応混合物を氷水800mlに加え、析出物を濾過、水洗、乾燥した。水層は酢酸エチルで抽出し、抽出物を酢酸エチル、ヘキサンで再結晶した。

収量 14.4g 収率 81% 固体 m.p.151-153 °C

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

7.7-8.2(1H,mult.), 8.2-8.6(2H,complex)

(2) <中間体、2-クロロ-4-メトキシピリジン N-オキシドの合成>

2-クロロ-4-ニトロピリジン N-オキシド(13.4g, 0.077mol)をメタノール100mlに懸濁し、ナトリウムメトキシド[14.8g(Ca.28%メタノール溶液), 0.077x1.0mol]を滴下して室温で攪拌溶解した後、2日間攪拌した。反応溶液からメタノールを減圧留去し、酢酸エチルに

転溶し、亜硝酸ナトリウムを濾別した後、酢酸エチルを留去して目的物を得た。

収量 12.1g 収率 99% 固体 分解点 約90℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.80(3H,s), 6.75(1H,dd, $J=3.5\text{Hz}$, 7.5Hz), 6.99(1H,d, $J=3.5\text{Hz}$),

8.21(1H,d, $J=7.5\text{Hz}$).

(3) <中間体、2-クロロ-6-シアノ-4-メトキシピリジンの合成>

2-クロロ-4-メトキシピリジン N-オキシド (11.1g, 0.070mol) にジメチル硫酸(8.3g, 0.070x1mol) を滴下した。室温で一晩攪拌した。ジエチルエーテルでデカント洗浄後、水70mlに溶解させた。窒素雰囲気下、水70mlに溶解した青酸ソーダ(8.3g, 0.07x2.4mol) を-10℃で約1時間で滴下した。2時間攪拌後、析出物を濾別し、水洗した。水洗した析出物を酢酸エチルに溶解し、ヘキサンを加え、シリカゲル処理し、溶媒を留去した。

収量 6.6g 収率 56% 固体 m.p.94-96℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.86(3H,s), 6.96(1H,d, $J=2\text{Hz}$), 7.11(1H,d, $J=2\text{Hz}$).

(4) <中間体、2-シアノ-4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジンの合成>

3-(トリフルオロメチル)フェノール(3.74g, 0.0178x1.3mol) を約20mlのジメチルホルムアミドに溶解し、更に、水素化ナトリウム[0.81g (Ca.60% in mineral oil), 0.0178x1.1mol] を加えた後、2-クロロ-6-シアノ-4-メトキシピリジン(3.0g, 0.0178mol)を加えて約110℃で約5時間攪拌した。反応液をヘキサン-飽和重曹水で分配した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥

後濃縮し、シリカゲルカラム（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン）で精製して目的物を得た。

収量 3.74g 収率 71% 固体 m.p.88-90℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.85(3H,s), 6.54(1H,d,J=2Hz), 6.94(1H,d,J=2Hz),

6.9-7.6(4H,complex).

(5) <4-メトキシ-6-(3-(トリフルオロメチル)フェノキシ)ピコリン酸（化合物番号VI-1）の合成>

2-シアノ-4-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジン(1.0g,0.0034mol)を約10mlの濃塩酸に懸濁し、約100℃で約2時間攪拌した。放冷後、反応液に、水を加え、酢酸エチル-水で分配した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮し、シリカゲルカラム（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン）で精製して目的物を得た。

収量 0.92g 収率 86%

参考製造例 11

4-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸（化合物番号VI-5）の合成

(1) <中間体、4-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]-2-ピコリン酸メチルエステルの合成>

乾燥ジオキサン50mlに3-(トリフルオロメチル)フェノール(3.15g,0.0019mol)を溶解し、これに室温下水素化ナトリウム(0.8g,60% in mineral oil,0.0019×1.05mol)を添加した。発泡終了後、4,6-ジクロロピコリン酸メチルエステル(4.0g,0.0019mol)の乾燥ジオキサン5ml溶液を滴下した。次いで、沃化銅(3.7g,0.0019mol×1.0mol)を添加し、120~130℃で10時間加熱

攪拌した。その後、反応液を冷却し、10mlの水を加えた。そしてハイフロスーパーセルを敷いたガラスフィルターで濾過した。濾液を酢酸エチル100mlで2回抽出し、有機層を分離して無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機層の溶媒を留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：酢酸エチル／ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 3.14g 収率 49% 固体 m.p.81-82℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.83(3H,s), 7.00(1H,d, $J=2\text{Hz}$), 7.2-7.6(4H, complex),

7.75(1H,d, $J=2\text{Hz}$).

(2) <4-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸(化合物番号VI-5)の合成>

4-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸メチルエステル(3.1g, 0.0093mol)をエタノール40mlに溶解し、これに水酸化ナトリウム(0.41g, $0.0093 \times 1.1\text{mol}$)の水溶液4mlを加え、60℃で20分間加熱攪拌した。その後冷却し、エタノールを減圧下留去して得た残留溶液に濃塩酸を加えてそのpHを3に調整した。得られた残留溶液から析出固体を濾取し、水洗し、乾燥して目的物を得た。

収量 2.57g 収率 87% 固体 m.p.119-120℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ):

4.3-4.9(1H, br), 7.28(1H, d, $J=2\text{Hz}$),

7.5-7.3(4H, complex), 7.63(1H, d, $J=2\text{Hz}$).

参考製造例 12

4-[メチル(フェニルメチル)アミノ]-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸(化合物番号VI-6)の合成

(1) <中間体、2-ブロモ-4-[メチル(フェニルメチル)アミノ]-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジンの合成

>

3-（トリフルオロメチル）フェノール(1.56g, 0.0080x1.2mol) をジメチルホルムアミド（約20ml）に溶解し、更に、水素化ナトリウム[0.34g(Ca.60% in mineral oil), 0.0080x1.06mol] を加えた後、4- [メチル（フェニルメチル）アミノ] - 2, 6-ジブロモピリジン(2.85g, 0.0080mol) を加えた。約6時間還流した後、室温まで放冷した。反応液をヘキサン-飽和重曹水で分配した後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン）で精製し、ヘキサンより再結晶して目的物を得た。

収量 2.15g 収率 61% 固体 m.p.84-87℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.92(3H,s), 4.38(2H,s), 5.95(1H,d, J=2Hz),

6.48(1H,d, J=2Hz), 6.7-7.6(9H, complex).

(2) < 4- [メチル（フェニルメチル）アミノ] - 6-（3-（トリフルオロメチル）フェノキシ）ピコリン酸（化合物番号VI-6）の合成>

2-ブromo-4- [メチル（フェニルメチル）アミノ] - 6- [3-（トリフルオロメチル）フェノキシ] ピリジン(6.38g, 0.0146mol) を約300ml のジエチルエーテルに溶解し、アルゴン雰囲気下、ドライアイス-アセトンバスで冷却しながら、n-ブチルリチウム[10ml(Ca. 1.63M ヘキサン溶液), 0.0146x1.1mol] を加え、約10分間攪拌した。反応容器内を炭酸ガスで置換した後、バスを除き、室温下で約1時間攪拌した。反応液に1N塩酸水溶液約30mlを加え、次いで反応液を酢酸エチル-水で分配した後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：

酢酸エチル／ヘキサン) で精製して目的物を得た。

収量 3.09 g 収率 53% 固体 m.p.80-82℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.05(3H,s), 4.52(2H,s), 6.18(1H,d, $J=2\text{Hz}$),

6.7-7.6(10H,complex), 9.83(1H,s).

参考製造例 13

5-メトキシ-6-(3-(トリフルオロメチル)フェノキシ)ピコリン酸の(化合物番号VI-10)の合成

(1) <中間体、5-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸メチルエステルの合成>

3-(トリフルオロメチル)フェノール(1.317g, 0.0081mol)を乾燥ジメチルアセトアミド10mlに溶解し、これに水冷下、水素化ナトリウム[0.39g(Ca.60% mineral oil, $0.0081 \times 1.2\text{mol}$)]を添加した。発泡終了後、この溶液に6-ブロモ-5-メトキシ-2-ピリジンカルボン酸メチルエステル(2.0g, 0.0081mol)の乾燥ジメチルアセトアミド10ml溶液を加え、更にヨウ化銅(1.55g, 0.081mol)を添加して120℃で10時間加熱攪拌した。その後冷却し、反応液に水50mlを加え、次いで酢酸エチル50mlを加えて、ハイフロスーパーセルを使用したグラスフィルターで濾過した。濾液から目的物を酢酸エチルで抽出し、有機層を分離、水洗、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。これを濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。

収量 0.68 g 収率 26% 固体 m.p.116-118℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

3.76(3H,s) 3.86(3H,s), 7.16(1H,d, $J=8\text{Hz}$),

7.2-7.5(4H,complex), 7.80(1H,d, $J=8\text{Hz}$)

(2) <5-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]

シ] ピコリン酸 (化合物番号VI-10) の合成>

5-メトキシ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸メチルエステル(0.7g, 0.0021mol) をエチルアルコール2.8ml に溶解し、これに水酸化ナトリウム(0.102g, 0.0021×1.2 mol) の水溶液1ml を加えた。そして70℃で1時間30分間加熱攪拌し、冷却後、濃塩酸2ml を加え、析出固体を濾取、水洗、乾燥した。

収量 0.63 g 収率 94% 固体 m.p.145-147℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, DMSO- d_6 , δ):

3.80(3H, s), 7.1-7.6(4H, complex), 7.46(1H, d, $J=8$ Hz),

7.76(1H, d, $J=8$ Hz), COOH 不明確

参考製造例 14

6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸 (化合物番号VI-11) の合成

(1) <中間体、2-シアノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジンの合成>

3-(トリフルオロメチル)フェノール(4.21g, 0.0217×1.2 mol) をジメチルホルムアミド(約30ml) に溶解し、更に、水素化ナトリウム[0.95g(Ca.60% in mineral oil), 0.0217×1.1 mol] を加えた後、2-クロロ-4-シアノピリジン(3.00g, 0.0217mol) を加えた。約4時間約120℃で攪拌した後、室温まで放冷した。反応液をヘキサン-飽和重曹水で分配した後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を濃縮した後、シリカゲルカラム(溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン)で精製し、混入した3-(トリフルオロメチル)フェノールを留去した後、ヘキサンで再結晶して目的物を得た。

収量 4.34 g 収率 76% 固体 m.p.47-49℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

7.08(1H,d,J=8Hz),6.6-7.7(5H,complex),8.71(1H,t,J=8Hz).

(2) <6-(3-(トリフルオロメチル)フェノキシ)ピコリン酸
(化合物番号VI-11)の合成>

2-シアノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジン(3.00g,0.011mol)を約15mlの濃塩酸に懸濁し、約100℃で約2時間攪拌した。放冷後、反応液に、水を加え、酢酸エチル-水で分配した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮し、シリカゲルカラム(溶離液:酢酸エチル/ヘキサン)で精製して目的物を得た。

収量 3.02 g 収率 94% 固体 m.p.88-90℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

6.8-7.6(5H,complex),7.6-8.2(2H,complex),10.17(1H,s).

製造例 15

3-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸(化合物番号VI-12)の合成

(1) <中間体、2,5-ジクロロピリジン N-オキシドの合成>

2,5-ジクロロピリジン(20g,0.135mol)を酢酸240mlに溶解し、これに31%過酸化水素(92.5g,0.135×6.24mol)を加えて、65℃で18時間攪拌した。その後、反応液を氷水に注ぎ、炭酸ナトリウムを加えて弱アルカリ性とした後、クロロホルム200mlで2回抽出した。これを飽和亜硫酸ソーダー水50mlで洗浄し、更に飽和食塩水で洗浄した。溶媒を留去後白色固体を得た。

収量 11.9g 収率 54% 固体 m.p.77-80℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

7.15(1H,dd,J=2Hz,8Hz),7.4(1H,d,J=8Hz).8.3(1H,d,J=2Hz)

(2) <中間体、3,6-ジクロロ-2-シアノピリジンの合成>

2, 5-ジクロロピリジン N-オキシド(11.7g, 0.071mol) をジメチル硫酸(9g, 0.071x1.0mol) 中に少量ずつ加えた後、終夜撹拌した。その後、反応混合物に50mlのエーテルを加えて撹拌し、次いでエーテルをデカントして残ったエーテルを減圧留去した。そして残査を水50mlに溶解させた(A溶液)。別に、シアン化ナトリウム(13.77g, 0.071x4.0mol)を水67mlに溶解し、窒素下-7℃~-15℃に冷却した。これに先に調製したA溶液を滴下した。この温度で1.5時間撹拌後、析出物を濾過、水洗し、固体を少量の酢酸エチルで洗浄して目的物を得た。

収量 6.6g 収率 54% 固体 m.p.90-92℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

7.4(1H, d, $J=8\text{Hz}$), 7.8(1H, d, $J=8\text{Hz}$).

(3) <中間体、3-クロロ-2-シアノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジンの合成>

3-トリフロロメチルフェノール(3.09g, 0.0173x1.1mol)を乾燥ジオキサン10mlに溶解し、これに水素化ナトリウム[0.728g(Ca.60% in mineral oil), 0.00173x1.05mol]を添加した。発泡終了後、3, 6-ジクロロ-2-シアノピリジン(3g, 0.0173mol)の乾燥ジオキサン10ml溶液と沃化銅(0.33g, 0.0173x0.1mol)を加え、110℃のオイルバス中で5時間加熱撹拌した。その後、反応液を減圧で留去し、残査に水30mlを加えて、ハイフロスーパーセルを用いたガラスフィルターで濾過した。濾物を酢酸エチルで洗浄後、濾液を酢酸エチルで抽出した。そして溶媒を減圧留去し固体を得た。

収量 4.26g 収率 82% 固体 m.p.63-65℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

7.1(1H, d, $J=8\text{Hz}$), 7.1-7.6(4H, complex), 7.8(1H, d, $J=8\text{Hz}$).

(4) <3-クロロ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]

ピコリン酸（化合物番号VI-12）の合成＞

3-クロロ-2-シアノ-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジン(2.58g,0.0086mol)を90%硫酸30mlに溶解し、120℃で1.5時間加熱撹拌した。その後、反応液を氷水に注いだ後、炭酸ナトリウムを加えて弱酸性にし、析出固体を濾取、水洗、乾燥して目的物を得た。

収量 1.68g 収率 61% 固体 m.p.80-83℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

7.1(1H,d,J=9Hz),7.2-7.5(4H,complex),

7.8(1H,d,J=9Hz),9.6(1H,brs).

製造例 16

4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸（化合物番号VI-13）の合成）

(1) <中間体、2-クロロ-4-メチルピリジンの合成＞

2-ヒドロキシ-4-メチルピリジン(20.3g,0.186mol)をオキシ塩化リン50mlに加え、100℃で4時間加熱撹拌した。そして反応液を氷水に注いだ後、炭酸ナトリウムを加えて弱アルカリ性とし、クロロホルム200mlで2回抽出した。抽出溶液を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：酢酸エチル／ヘキサン)にて精製し目的物を得た。

収量 23g 収率 97% 油状物

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.26(3H,s),6.8-7.1(2H,complex),8.1(1H,d,J=4Hz).

(2) <中間体、2-クロロ-4-メチルピリジン N-オキシドの合成＞

2-クロロ-4-メチルピリジン(24.0g, 0.188mol)を酢酸240mlに溶かし、これに31%過酸化水素(203.9g, 0.188×9.9 mol)を加え6.5℃で18時間攪拌した。その後、反応液を氷水に注いだ後、炭酸ナトリウムで弱アルカリ性とし、クロロホルム300mlで2回抽出した。これを飽和亜硫酸ソーダー水100mlで次に飽和食塩水で洗浄した。溶媒を留去後原料を含む目的物を得た。

粗収量 36g 粗収率 96%

(3) <中間体、6-クロロ-2-シアノ-4-メチルピリジンの合成>

2-クロロ-4-メチルピリジン N-オキシド(12g, 0.0836mol)をジメチル硫酸(12.5g, 0.0836×1.2 mol)中に少量ずつ加えた後、終夜攪拌した。その後、反応混合物に40mlのエーテルを加え攪拌し、次いでエーテルをデカントして残ったエーテルを減圧留去した。そして残査を水40mlに溶解させた(A溶液)。別に、シアン化ナトリウム(16g, 0.0836×3.9 mol)を水78mlに溶解し、窒素下-7℃~-15℃に冷却した。これに先に調製したA溶液を滴下した。この温度で1.5時間攪拌後、析出品を濾過、水洗し、固体を少量の酢酸エチルで洗浄して目的物を得た。

収量 6.88g 収率 54% 固体 m.p.96-97℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.4(3H,s), 7.3(1H,s), 7.4(1H,s).

(4) <中間体、2-シアノ-4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジンの合成>

3-トリフルオロメチルフェノール(1.75g, 0.0098×1.1 mol)を乾燥ジオキサン5mlに溶かし、これに水素化ナトリウム[0.413g (Ca.60% in mineral oil), 0.0098×1.05 mol]を添加した。発泡終了後、6-クロロ-2-シアノ-4-メチルピリジン(1.5g, 0.0098mol)の乾燥ジオキサ

ン5ml 溶液と沃化銅(0.18g, $0.0098 \times 0.1\text{mol}$)を加え、110℃のオイルバス中で5時間加熱攪拌した。その後、反応液を減圧で留去し、残渣に水15mlを加え、ハイフロスーパーセルを用いたグラスフィルターで濾過した。濾物を酢酸エチルで洗浄後、濾液を酢酸エチルで抽出した。そして溶媒を減圧留去し、目的物を得た。

収量 2.23g 収率 82% 油状物

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.4(3H,s), 6.8-7.5(6H,complex).

(5) <4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピコリン酸(化合物番号VI-13)の合成>

2-シアノー-4-メチル-6-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]ピリジン(2.055g, 0.0074mol)を濃塩酸10mlと酢酸6ml中110℃で5時間加熱攪拌した。その後、反応液を減圧で濃縮し、残渣に水を加え析出固体を濾取、水洗、乾燥して目的物を得た。

収量 1.49g 収率 68% 固体 m.p.75-77℃

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3 , δ):

2.4(3H,s), 6.8-7.8(6H,complex), 9.6(1H,brs).

上記参考製造例9~16及びこれらに準じた操作で、下記の表24の化合物を合成した。これらの化合物の性状およびNMRデータを表25、表26に示した。

表中、測定溶媒として、化合物(VI-5)、(VI-10)は重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d_6)、他の化合物は重水素化クロロホルム(CDCl_3)を使用して測定した。

表 2 4

化合物番号	置換基	
	R ¹	Y
VI-1	4-OCH ₃	3-CF ₃
VI-2	4-OCH ₃	3-OCH ₃
VI-3	4-OCH ₃	3-CH ₃
VI-4	4-OCH ₃	3-Cl
VI-5	4-Cl	3-CF ₃
VI-6	4-NCH ₃ (CH ₂ Ph)	3-CF ₃
VI-7	4-NCH ₂ CH ₃ (CH ₂ Ph)	3-CF ₃
VI-8	4-N(CH ₃) ₂	3-CF ₃
VI-9	4-SCH ₃	3-CF ₃
VI-10	5-OCH ₃	3-CF ₃
VI-11	—	3-CF ₃
VI-12	3-Cl	3-CF ₃
VI-13	4-CH ₃	3-CF ₃
VI-14	4-OCH ₃	3-OCF ₃
VI-15	4-OCH ₃	3-SCF ₃

表 2 5

化合物 番号	性状	NMR 60MHz, δ
VI-1	固体 m.p.85-88℃	3.84(3H,s), 6.55(1H,d,J=2Hz), 7.0-7.6(5H,complex), 9.61(1 H,s).
VI-2	固体 m.p.80-83℃	3.72(3H,s), 3.83(3H,s), 6.3-6.9(3H,complex), 6.49(1 H,d,J=2Hz), 6.9-7.5(1H,mult.), 7.40(1H,d ,J=2Hz), 9.19(1H,s).
VI-3	固体 m.p.93-95℃	2.33(3H,s), 3.83(3H,s), 6.49(1 H,d,J=2Hz), 6.6-7.3(4H,complex), 7.40(1 H,d,J=2Hz), 10.02(1H,s).
VI-4	固体 m.p.108-109℃	3.83(3H,s), 6.51(1H,d,J=2Hz), 6.7-7.4(4H,complex), 7.37(1 H,d,J=2Hz), 10.07(1H,s).
VI-5	固体 m.p.119-120℃	4.38-4.90(1H,br), 7.28(1H,d, J=2Hz), 7.5-7.3(4H,complex), 7.63(1 H,d,J=2Hz).
VI-6	固体 m.p.80-82℃	3.05(3H,s), 4.52(2H,s), 6.18(1 H,d,J=2Hz), 6.7-7.6(10H,complex), 9.83(1 H,s).

表 2 6

化合物 番号	性状	NMR 60MHz, δ
VI-7	固体 m.p. 102-104 °C	1.22(3H, t, J=7Hz), 3.51(2H, q, J=7Hz), 4.55(2H, s), 6.21(1H, d, J=2Hz), 6.7-7.8(10H, complex), 9.68(1H, s)
VI-8	固体 m.p. 141-143 °C	3.04(6H, s), 6.17(1H, d, J=2Hz), 6.8-7.8(4H, complex), 7.21(1H, d, J=2 Hz), 10.02(1H, s).
VI-9	固体 m.p. 96-99 °C	2.50(3H, s), 6.88(1H, d, J=2Hz), 7.0-7.7(4H, complex), 7.66(1H, d, J=2 Hz), 9.40(1H, s).
VI-10	固体 m.p. 145-147 °C	3.80(3H, s), 7.1-7.6(4H, complex), 7.46(1H, d, J=8Hz), 7.76(1H, d, J=8Hz), COOH 不明確
VI-11	固体 m.p. 88-90 °C	6.8-7.6(5H, complex), 7.6-8.2(2H, co mplex), 10.17(1H, s).
VI-12	固体 m.p. 80-83 °C	7.1(1H, d, J=9Hz), 7.2-7.5(4H, complex) , 7.8(1H, d, J=9Hz), 9.6(1H, brs).
VI-13	固体 m.p. 75-77 °C	2.4(3H, s), 6.7-7.8(6H, complex), 9.6(1H, brs).
VI-14	固体 m.p. 70-71 °C	3.88(3H, s), 6.57(1H, d, J=2Hz), 6.7-7.7(4H, complex), 7.44(1H, d, J=2 Hz), 9.09(1H, s).
VI-15	固体 m.p. 103-104 °C	3.89(3H, s), 6.58(1H, d, J=2Hz), 6.8-7.7(5H, complex), 9.09(1H, s).

次に、製剤例と試験例を示すが、担体（希釈剤）および助剤、その混合比を有効成分は広い範囲で変更し得るものである。

各製剤例の”部”は重量部を表す。

製剤例 1 （水和剤）

化合物番号（I-5）	5 0 部
リグニンスルホン酸ナトリウム	5 部
アルキルスルホン酸ナトリウム	3 部
珪藻土	4 2 部

を混合粉碎し、水和剤とし、水で希釈して使用する。

製剤例 2 （乳剤）

化合物番号（I-6）	2 5 部
キシレン	6 5 部
ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル	1 0 部

を均一に混合し乳剤とし、水で希釈して使用する。

製剤例 3 （粒剤）

化合物番号（I-39）	8 部
ベントナイト	4 0 部
クレー	4 5 部
リグニンスルホン酸カルシウム	7 部

を均一に混合し、さらに、水を加えて練り合わせ、押し出し式造粒機で粒状に加工して粒剤として使用する。

試験例 1 （茎葉兼土壌処理による殺草効果試験）

（1）＜試験に使用する植物の準備＞

アオゲイトウ、ノハラガラシ、イヌホオズキ、ヤエムグラ及び、フラサバソウの種子を園芸用粒状培土〔呉羽化学工業（株）製、以下同様〕を充填したプランターに均一に播種し、温室内（19～25℃）で発芽

させた。発芽した植物の1草種あたり2個体を、園芸用粒状培土を充填した直径10cmのポットに移植し、茎葉兼土壌処理の適期である子葉期～2葉期まで温室内（19～25℃）で育成した。

（2）＜試験液の調製と散布＞

試験化合物をアセトンに溶解または懸濁し、次いで、Tween20 及び水を加えてアセトン（10%(v/v)）と、Tween20（0.5%(v/v)）とを含む水溶液として試験液を調製した。ここで、試験化合物の濃度は、100L/10aの散布で試験化合物が所定の薬量となるように調製する。次に、（1）で準備した植物を一定の面積の枠に置き、これに試験液を100L/10aの散布量となる様にスプレーを使用して均一に散布した。

（3）＜試験化合物の除草活性の評価＞

試験液を散布した植物を再び温室内（19～25℃）で育成し、14日後に無散布区に対する処理区の植物の生育程度を次の基準で評価し、これを試験化合物の除草活性とした。

- 調査基準、
- 1：殺草率が20%未満
 - 2：殺草率が20%以上50%未満
 - 3：殺草率が50%以上

それらの結果を表18に示す。

表 2 7

化合物 番号	g ai /10a	草種 a)				
		AR	SA	SN	GA	VH
I-5	100	3	3	3	3	3
I-6	100	3	3	3	3	3
I-7	100	3	3	3	3	3
I-14	100	3	3	3	3	3
I-16	100	3	3	3	3	3
I-17	100	3	3	3	3	3
I-18	100	3	3	3	3	3
I-20	100	3	3	3	3	3
I-22	100	3	3	3	3	3
I-30	100	3	3	3	3	3
I-31	100	3	3	3	3	3
I-33	100	3	3	3	3	3
I-35	100	3	3	3	3	3
I-37	100	3	3	3	3	3
I-39	100	3	3	3	3	3
I-40	100	3	3	3	3	3
I-41	100	3	3	3	3	3
I-42	100	3	3	3	3	3
I-48	100	3	3	3	3	3
I-49	100	3	3	3	3	3
I-51	100	3	3	3	3	3
I-54	100	3	3	3	3	3
I-100	100	3	3	3	3	3
I-102	100	3	3	3	3	3

A R : アオゲイトウ

S A : ノハラガラシ

S N : イヌホオズキ

G A : ヤエムグラ

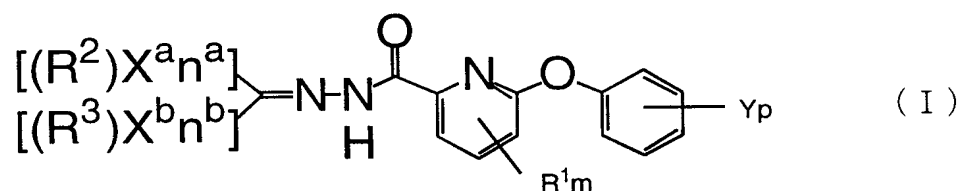
V H : フラサバソウ

産業上の利用可能性

以上説明した本発明によれば、上記一般式 (I) で表される 6-フェノキシピコリン酸、アルキリデンヒドラジド誘導体は新規化合物であって、除草剤の有効成分として利用できる。

請求の範囲

1. 下記的一般式 (I) で表される 6-フェノキシピコリン酸, アルキリデンヒドラジド誘導体。



[式中、各記号は次の定義内容を示す。

R^1 は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノ基または ($C_1 \sim C_4$ アルキル) ($C_7 \sim C_8$ アラルキル) アミノ基を示し、 m は、0 ～ 3 の整数を示す。

R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、または、 X^a 、 X^b で置換されていてもよい基であって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、フェニル基もしくはアリールアルキル基 (アルキル部分の炭素数は $C_1 \sim C_3$) を示す [R^2 、 R^3 の鎖状炭化水素部分は最も長い炭素鎖を主鎖とし、側鎖として結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を含めずに R^2 、 R^3 とし、側鎖の $C_1 \sim C_4$ アルキル基は置換基とする]。

X^a 、 X^b は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基 [この $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、 R^2 、 R^3 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基の場合、末端には結合しない]、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基またはシアノ基を示し、

n^a 、 n^b は 0 又は R^2 、 R^3 における X^a 、 X^b と置換し得る水素の個数か

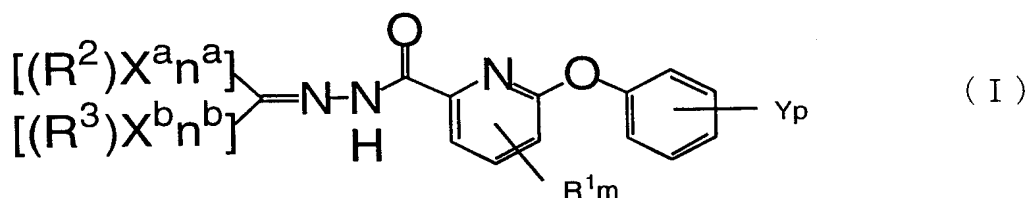
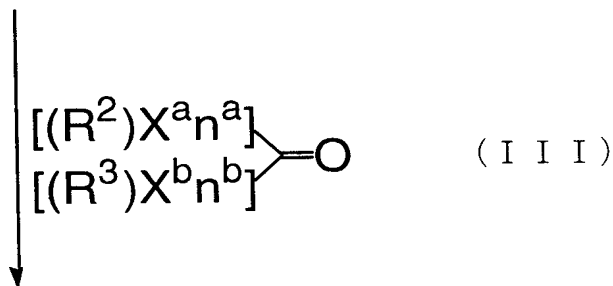
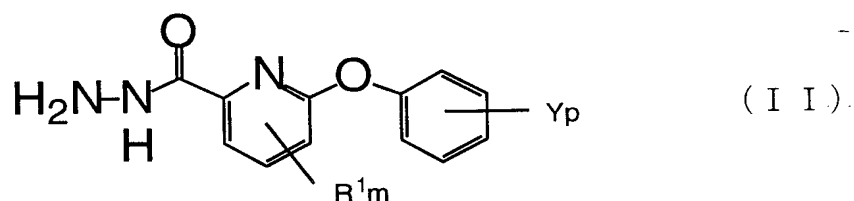
ら選ばれる整数を示す。

また、 R^2 、 R^3 同士がアルキル鎖である場合、 R^2 、 R^3 同士が直接結合して環を形成するか、または、酸素原子、硫黄原子もしくは ($C_1 \sim C_4$ アルキル化されていてもよい) 窒素原子を介して環を形成していてもよい。

Y は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ基またはハロゲン原子を示し、p は、0~5の整数を示し、m、 n^a 、 n^b 、p が2以上の場合、 R^1 、 X^a 、 X^b 、Y は、それぞれ同一又は異なってもよい。]

2. 下記の一般式 (II) で表される 6-フェノキシピコリン酸、ヒドラジド誘導体と一般式 (III) で表されるアルデヒド類またはケトン類とを脱水縮合することを特徴とする一般式 (I) で表される 6-フェノキシピコリン酸、アルキリデンヒドラジド誘導体の製造方法。

111



[式中、各記号は次の定義内容を示す。

R^1 は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノ基または $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $(C_7 \sim C_8$ アラルキル) アミノ基を示し、 m は、 $0 \sim 3$ の整数を示す。

R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、または、 X^a 、 X^b で置換されていてもよい基であって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、フェニル基もしくはアリールアルキル基（アルキル部分は $C_1 \sim C_3$ ）を示す [R^2 、 R^3 の鎖状炭化水素部分は最も長い炭素鎖を主鎖とし、側鎖として結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を含めずに R^2 、 R^3 とし、側鎖の $C_1 \sim C_4$ アル

キル基は置換基とする]。

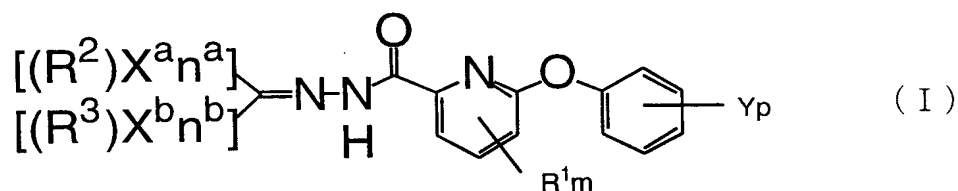
X^a 、 X^b は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基 [この $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、 R^2 、 R^3 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基の場合、末端には結合しないものとする]、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、シアノ基を示し、

n^a 、 n^b は0又は R^2 、 R^3 における X^a 、 X^b と置換し得る水素の個数から選ばれる整数を示す。

また、 R^2 、 R^3 同士がアルキル鎖である場合、 R^2 、 R^3 同士が直接結合して環を形成するか、または、酸素原子、硫黄原子もしくは($C_1 \sim C_4$ アルキル化されていてもよい)窒素原子を介して環を形成していてもよい。

Y は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ基またはハロゲン原子を示し、 p は、0～5の整数を示し、 m 、 n^a 、 n^b 、 p が2以上の場合、 R^1 、 X^a 、 X^b 、 Y は、それぞれ同一又は異なってもよい。]

3. 一般式(I)で表される6-フェノキシピコリン酸、アルキリデンヒドラジド誘導体を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。



[式中、各記号は次の定義内容を示す。

R^1 は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、

$C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノ基または ($C_1 \sim C_4$ アルキル) ($C_7 \sim C_8$ アラルキル) アミノ基を示し、 m は、 $0 \sim 3$ の整数を示す。

R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、または、 X^a 、 X^b で置換されていてもよい基であって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基、フェニル基もしくはアリアルアルキル基（アルキル部分の炭素数は $C_1 \sim C_3$ ）を示す [R^2 、 R^3 の鎖状炭化水素部分は最も長い炭素鎖を主鎖とし、側鎖として結合している $C_1 \sim C_4$ アルキル基を含めずに R^2 、 R^3 とし、側鎖の $C_1 \sim C_4$ アルキル基は置換基とする]。

X^a 、 X^b は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基 [この $C_1 \sim C_4$ アルキル基は、 R^2 、 R^3 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基の場合、末端には結合しない]、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル基またはシアノ基を示し、

n^a 、 n^b は 0 又は R^2 、 R^3 における X^a 、 X^b と置換し得る水素の個数から選ばれる整数を示す。

また、 R^2 、 R^3 同士がアルキル鎖である場合、 R^2 、 R^3 同士が直接結合して環を形成するか、または、酸素原子、硫黄原子、もしくは ($C_1 \sim C_4$ アルキル化されていてもよい) 窒素原子を介して環を形成していてもよい。

Y は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルチオ基またはハロゲン原子を示し、 p は、 $0 \sim 5$ の整数を示し、 m 、 n^a 、 n^b 、 p が 2 以上の場合、 R^1 、 X^a 、 X^b 、 Y は、それぞれ同一又は異なってもよい。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C07D213/81, A01N43/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C07D213/00-81, A01N43/00-40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO, 97/24330, A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 10 July, 1997 (10. 07. 97), Refer to the full text & AU, 9712081, A	1, 3 2
X A	WO, 96/06096, A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 February, 1996 (29. 02. 96), Refer to the full text & AU, 9532646, A	1, 3 2
X A	GB, 2277930, A (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.), 16 November, 1994 (16. 11. 94), Refer to the full text (Family: none)	1, 3 2
X A	JP, 4-290805, A (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.), 15 October, 1992 (15. 10. 92), Refer to the full text & EP, 488474, A1 & US, 5384305, A & AU, 9188167, A	1, 3 2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
7 September, 1998 (07. 09. 98)

Date of mailing of the international search report
16 September, 1998 (16. 09. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁶ C07D213/81, A01N43/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁶ C07D213/00-81, A01N43/00-40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO, 97/24330, A1 (呉羽化学工業株式会社) 10.7月.1997 (10.07.97) 全文を参照。 &AU, 9712081, A	1, 3 2
X A	WO, 96/06096, A1 (日産化学工業株式会社) 29.2月.1996 (29.02.96) 全文を参照。 &AU, 9532646, A	1, 3 2
X A	GB, 2277930, A (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.) 16.11月.1994 (16.11.94) 全文を参照。 (ファミリーなし。)	1, 3 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.09.98

国際調査報告の発送日

16.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵



4C

9164

電話番号 03-3581-1101 内線 6852

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 4-290805, A (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.) 15. 10月. 1992 (15. 10. 92) 全文を参照。 &EP, 488474, A1 &US, 5384305, A &AU, 9188167, A	1, 3 2